

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

*Equivalent to
US 4,119,612*

(21)

N° 76 12626

(54) Méthylals oligomères et polymères.

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). C 08 G 4/00; C 09 K 3/28.

(22) Date de dépôt 28 avril 1976, à 15 h 53 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demandes de brevets déposées en République Fédérale d'Allemagne le 2 mai 1975, n. P 25 19 575.9 et P 25 19 576.0 et demande de brevet additionnel déposée le 13 novembre 1975, n. P 25 50 909.5 au nom de la demanderesse.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 14 du 8-4-1977.

(71) Déposant : Société dite : DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLCHAFT, résidant en
République Fédérale d'Allemagne.

(72) Invention de : Norbert Vollkommer, Gerhard Schade, Egon Norbert Petersen, Gerhard Bier,
Herbert Klinkenberg et Werner Schmidt.

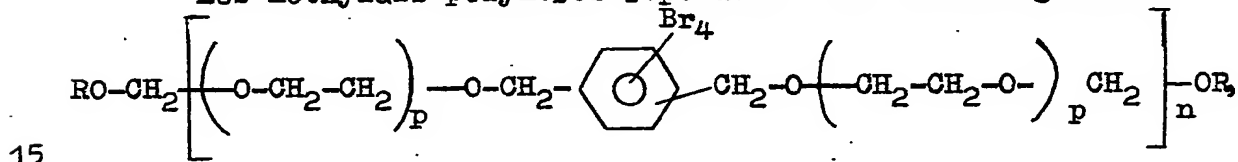
(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Harlé et Léchopiez.

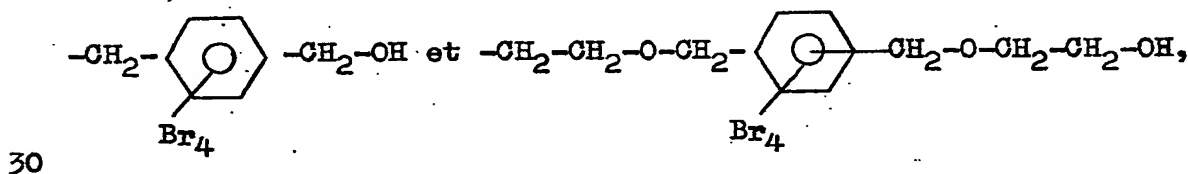
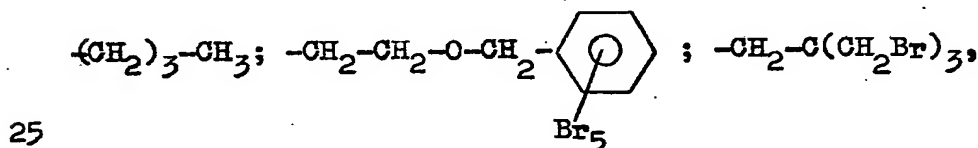
La présente invention concerne des méthylals oligomères et polymères à base d'isomères m-, p- et o- du tétrabromoxylylène-glycol et/ou des isomères du tétrabromoxylylène-bis (éther β -hydroxyéthylrique), un procédé pour leur obtention, ainsi que les
 5 isomères du tétrabromoxylylène-bis (éther- β -hydroxyméthylrique) et du pentabromobenzyl-éther- β -hydroxyéthylrique utilisés à cet effet.

L'invention a également pour objet l'application de ces composés comme agents d'ignifugation et comme matières synthétiques retardatrices de flamme.
 10

Les méthylals polymères répondent à la formule générale



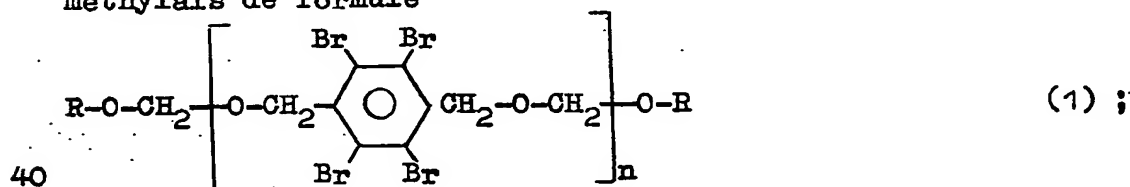
dans laquelle p représente les nombres 0 ou 1, n un nombre entier positif de 2 à 200 et les groupes terminaux R des restes alkyle, linéaires ou ramifiés, éventuellement halogénosubstitués, avec 3 à 8 atomes de C ou des restes aryle ou aralkyle, substitués
 20 à une ou deux extrémités par des groupes éthers d'alkyle ou d'hydroxyalkyle. On préfère les restes R =



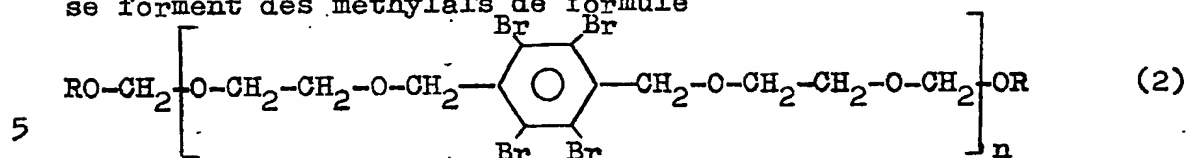
où les substituants halogénés représentent du brome et où le reste aryle est monocyclique.

On préfère les polyméthylals avec des degrés de condensation n compris entre 4 et 25.

35 A partir du tétrabromo-p-xylylèneglycol, il se forme des méthylals de formule



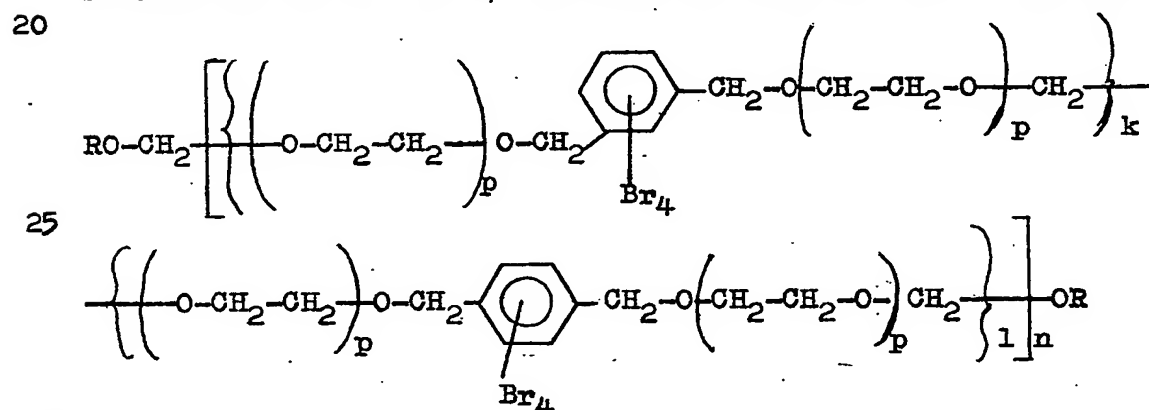
à partir du tétrabromo-p-xylylène-bis (éther-β-hydroxyéthylrique) se forment des méthylals de formule



tandis qu'à partir des isomères -o et -m se forment des méthylals polymères avec des chaînes en position -o ou -m sur le noyau benzénique.

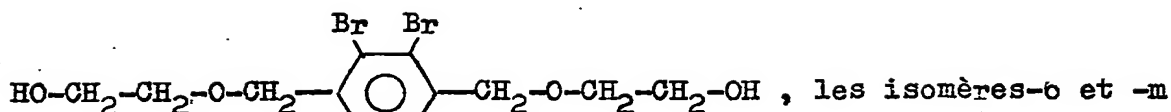
10 Dans le cas des méthylals polymères à base de tétrabromo-o-xylylèneglycol et de tétrabromo-o-xylylène-bis (éther-β-hydroxyéthylrique), on obtient également, dans le cadre d'un équilibre, des méthylals monomères cycliques; on préfère par conséquent les méthylals polymères à base d'isomères -p et -m.

15 Il existe également la possibilité de préparer des méthylals polymères mixtes à base de tétrabromo-m-xylylène-glycol et/ou de tétrabromo-m-xylylène-bis (éther-β-hydroxyéthylrique) et additionnellement de tétrabromo-p-xylylèneglycol et/ou de tétrabromo-p-xylylène-bis (éther-β-hydroxyéthylrique) de formule générale

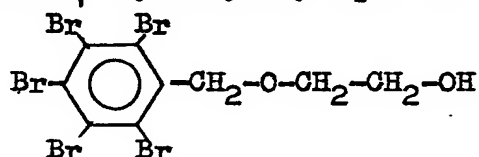


35 dans laquelle $p=0$ ou 1 , $n = k + 1 =$ un nombre entier positif de 2 à 200 et les groupes terminaux R possèdent la signification indiquée plus haut, ainsi qu'en utilisant simultanément des diols o-isomères correspondants, en tant que constituants de condensation.

Les composés selon l'invention, le tétrabromoxylylène-bis (éther-β-hydroxyéthylrique) de formule



5 correspondants, ainsi que les mélanges des isomères et le penta-bromobenzyl-éther-β-hydroxyéthylrique de formule

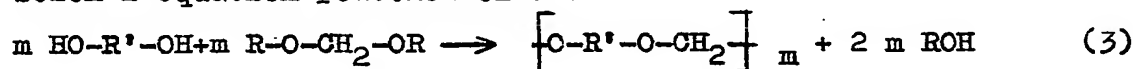


10

peuvent participer à l'édification des motifs structuraux des polyméthylals ou des groupes terminaux R.

La préparation des méthylals polymères à partir d'un cer-
tain nombre de diols définis est connue et par exemple décrite
15 dans *Advances in Chemistry*, vol. 34 (1962) p. 200 (W. Jackson et
J. Caldwell). D'après cet article, on dispose en principe de deux
méthodes de préparation.

Selon l'une des méthodes, la transacétalisation, on fait
réagir le diol en présence de catalyseurs acides tels que H₂SO₄,
20 H₃PO₄, l'acide benzènesulfonique, l'acide p-toluènesulfonique
(p-TS) ou l'acide méthanedisulfonique, avec des dialkylméthylals
selon l'équation réactionnelle :



25 l'alcool ROH correspondant étant éliminé du système sous forme
de constituant réactionnel volatil. Etant donné que la réaction
de transacétalisation se déroule dans un domaine de température
de 140 à 180°C, il est souhaitable d'utiliser des dialkylméthylals
de volatilité plus faible avec des restes alkyle R ≥ C₃, de pré-
30 férence C₄.

La méthode au dialkylméthylal possède cependant, malgré
un large domaine d'application, l'inconvénient que le dialkyl-
méthylal doit être préparé au cours d'une phase réactionnelle pré-
liminaire par réaction de l'alcool ROH avec du formaldéhyde.

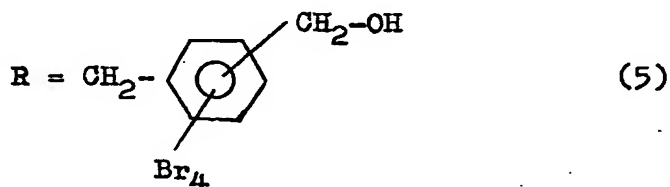
35 Selon l'autre méthode décrite par Jackson et Caldwell, on
fait réagir le diol avec du paraformaldéhyde, selon l'équation
(4) ci-après, dans du benzène ou du cyclohexane comme solvant,
en présence de l'un des catalyseurs acides mentionnés et on éli-
mine l'eau de réaction du système.



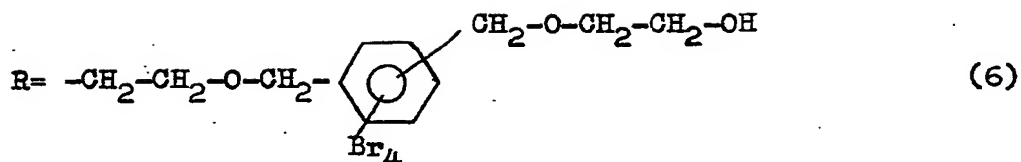
Mais si l'on applique le mode opératoire ci-dessus à la préparation d'un méthylal polymère de structure (1) à partir de tétrabromoxylylèneglycol, le résultat est infructueux. Le formaldéhyde qui se forme par dépolymérisation du paraformaldéhyde s'échappe du système réactionnel et on retient du tétrabromoxylylèneglycol non modifié (voir exemples comparatifs 5 et 6).

Moyennant cette restriction, il est possible, d'après les équations 3 et 4, de préparer les méthylals selon l'invention en utilisant des diols non utilisés jusqu'ici, à savoir le tétrabromoxylylène-glycol ou le tétrabromoxylylène-bis (éther- β -hydroxyéthylque), mais ce n'est pas là le procédé préféré.

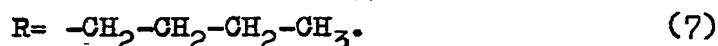
On parvient à préparer les méthylals polymères de formules (1) et (2) par transacétalisation du tétrabromoxylylèneglycol ou du tétrabromoxylylène-bis (éther- β -hydroxyéthylque) avec un dialkylméthylal, en particulier du dibutylméthylal, en présence de catalyseurs acides, de préférence en présence de p-TS. On peut mentionner comme solvants les hydrocarbures aromatiques chlorés comme le chlorobenzène, l'o-dichlorobenzène ou le trichlorobenzène. On utilise de préférence l'o-dichlorobenzène. Le rapport molaire de tétrabromoxylylèneglycol ou de tétrabromoxylylène-bis (éther- β -hydroxyéthylque) au dibutylméthylal peut se situer dans le domaine de 2:1 à 1:2; on utilise de préférence un rapport molaire du diol au dialkylméthylal de 1:1 à 1:1,5. Le rapport molaire des réactifs influe sur la nature des groupes terminaux R dans les formules (1) et (2). Lorsque le rapport molaire diol/dialkylméthylal est égal à 1 ou > 1 , les groupes terminaux possèdent essentiellement, au cas où le pentabromobenzyl-éther- β -hydroxyéthylque n'est pas utilisé conjointement en tant que monoalcool mais où on utilise le tétrabromoxylylèneglycol comme diol, la structure (5)



où dans le cas de l'utilisation de tétrabromoxylylène-bis (éther β -hydroxyéthylque), la structure (6)



- 5 Lorsque le rapport molaire diol/dialkylméthylal dans le mélange est inférieur à 1, il se forme à un degré croissant des groupes terminaux issus du dialkylméthylal, par exemple dans un polyméthylal à base de tétrabromoxylylène-glycol ou de tétrabromoxylylène-bis (éther-β-hydroxyéthylique) et de dibutylméthylal,
- 10 des groupes terminaux de structure (7)



- Alors que, dans le cas de la présence prédominante ou exclusive de groupes terminaux de structure (5) ou (6), une polycondensation ultérieure est très limitée ou à peine possible, il
- 15 peut se produire un accroissement de la taille de la molécule dans le cas d'une fraction équilibrée de groupes terminaux de structures (5) et (7) ou de (6) et (7), par transacétalisation ultérieure avec élimination de butanol ou dans le cas d'une présence prédominante de groupes terminaux de structure (7) par transacétali-
- 20 sation avec séparation de dialkylméthylal, notamment du dibutylméthylal, dans la mesure où l'on choisit pour cela des conditions réactionnelles favorables (temps de réaction, élévation de température, en présence du catalyseur acide).

- La préparation des polyméthylals de structure (1) ou (2)
- 25 par l'intermédiaire des dialkylméthylals s'effectue de la manière suivante: les constituants réactionnels, à savoir le diol (tétrabromoxylylèneglycol ou tétrabromoxylylène-bis (éther-β-hydroxyéthylique) et le dialkylméthylal, en particulier le dibutylméthylal, sont chargés avec 0,1 à 5 % en poids, de préférence avec 0,3
- 30 à 1,5 % en poids, de p-TS par rapport au diol mis en oeuvre, par exemple dans de l'o-dichlorobenzène (solution à 40-70 %) et chauffés jusqu'à la température de réaction, sous agitation et avec barbotage d'un léger courant d'azote. A une température du bain de 150 à 160°C commence l'élimination de l'alcanol, en particulier
- 35 du butanol, qui est éliminé du milieu réactionnel par un système de distillation. La température est élevée progressivement par paliers de 5 à 10°C, la température de condensation finale requise dépendant du degré de polycondensation n désiré. Si l'on vise des poids moléculaires plus élevés des polyméthylals, le rapport
- 40 molaire diol/dialkylméthylal chargé devra être ≤ 1 et la tempéra-

ture de condensation finale (température du bain) $\geq 200^{\circ}\text{C}$. On utilise de préférence un faible excès de dialkylméthylal, car il faut compter avec de faibles pertes lors de la séparation du butanol par distillation. Dans les conditions réactionnelles, on distille des fractions plus élevées ou la quantité totale de l'or-
dichlorobenzène servant de solvant. Dans ce dernier cas, le polyméthylal de structure (1) se présente, vers la fin de la réaction, sous la forme d'un produit granulaire légèrement coloré et le polyméthylal de structure (2) sous forme d'une masse fondue.

- 10 L'inconvénient du procédé de préparation décrit concernant les polyméthylals de structures (1) et (2) tient au fait que le dialkylméthylal doit être synthétisé au cours d'une phase réactionnelle individuelle préliminaire, puis isolé et purifié par rectification. La préparation des polyméthylals s'effectue donc
15 avantageusement selon une voie nouvelle qui, de façon surprenante, rend possible la réaction du paraformaldéhyde ou l'améliore sensiblement.

- En effet, on a maintenant trouvé que la préparation des méthylals polymères devenait possible de façon économique au cours
20 d'une étape réactionnelle unique et avec des dépenses nettement moindres lorsque, au cours du procédé jusqu'ici infructueux de réaction directe du tétrabromoxylylène-glycol avec du formaldéhyde sous forme de paraformaldéhyde, un alcool est présent en tant que constituant réactionnel additionnel dans le mélange. La présence
25 des alcools permet également une réalisation très aisée et simple de la réaction du tétrabromoxylylène-bis(β -hydroxyéthylique) avec du formaldéhyde. Le constituant réactionnel alcoolique n'entre pas dans l'équation réactionnelle brute et n'est consommé qu'en des quantités négligeables. La quantité principale d'alcool
30 est récupérée en même temps que le solvant et l'agent d'entraînement mis en oeuvre pour l'élimination de l'eau et elle est réutilisée dans les opérations suivantes, sans séparation en les constituants individuels.

- Comme constituants alcooliques, on peut utiliser des alcools
35 cools linéaires ou ramifiés en C_3 à C_8 , par exemple des alcools aliphatiques saturés comme le butanol, l'i-butanol, le tert.-butanol, le pentanol, l'hexanol, le 2-éthylhexanol, l'heptanol, ainsi que l'octanol, de même que l'alcool benzylique, le cyclohexanol et également des éthers-alcools comme le méthylglycol.
40 On utilise de préférence le butanol.

Comme solvants pour la réaction, on peut mettre en oeuvre les hydrocarbures aromatiques chlorés comme le chlorobenzène, le dichlorobenzène ou le trichlorobenzène, ainsi que des solvants aprotiques comme le diméthylformamide, le diméthylacétamide, le diméthylsulfoxyde, la N-méthylpyrrolidone ou l'éther diphénylique. On met avantageusement en oeuvre l'o-dichlorobenzène.

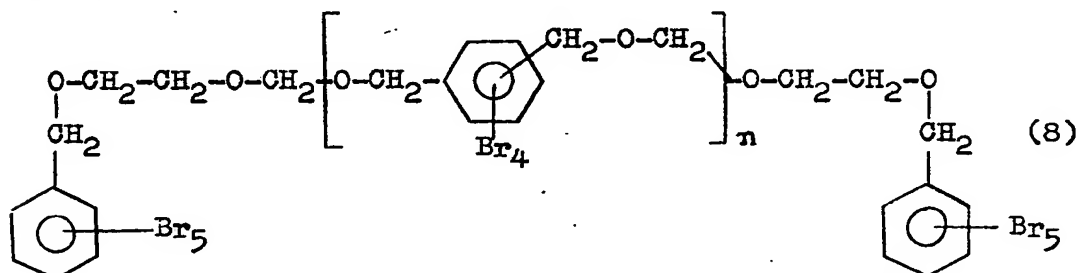
Comme agents d'entraînement pour l'élimination de l'eau de réaction provenant de la formation d'acétal selon la réaction (4), on peut se servir d'hydrocarbures aromatiques comme le benzène, le toluène, le xylène.

Le rapport molaire entre le tétrabromoxylylène-glycol ou le tétrabromoxylylène-bis(éther- β -hydroxyéthyl) mis en oeuvre et le paraformaldéhyde peut se situer entre 2:1 et 1:2. On utilise de préférence un rapport molaire de 1:1 à 1:1,5.

Les mêmes composés que ceux utilisés pour la transacétalisation du dibutylméthylal servent de catalyseurs; la quantité pondérale des catalyseurs acides est également la même. Selon une forme de réalisation particulièrement préférée, les constituants réactionnels, à savoir le tétrabromoxylylène-glycol, le paraformaldéhyde, le butanol, le p-TS comme catalyseur, l'o-dichlorobenzène comme solvant, ainsi que le benzène en tant qu'agent d'entraînement pour l'eau de réaction, sont chauffés dans un réacteur muni d'un séparateur d'eau, d'un barbotage de gaz inerte et d'une agitation, jusqu'à une température de 90-100°C (température du bain). L'eau de réaction est éliminée sous forme de mélange azeotropique avec du benzène en l'espace d'environ 4 heures; la température est ensuite élevée jusqu'à 150°C en l'espace d'1/2 heure et le benzène est séparé par distillation avec un réfrigérant descendant. En l'espace de 1,5 heure, la température est élevée par paliers jusqu'à 220°C par intervalles de 10°C, le butanol et une grande partie de l'o-dichlorobenzène étant éliminés du réacteur. Pour l'achèvement de la polycondensation, la température du bain peut être encore élevée jusqu'à 260°C, de préférence jusqu'à 240°C. Après refroidissement, on lave et on sèche, en vue de l'élimination des restes de catalyseurs, avec du méthanol qui peut contenir des substances basiques pour la neutralisation du catalyseur acide, telles que de l'ammoniaque ou de l'hydrogène carbonaté d'ammonium.

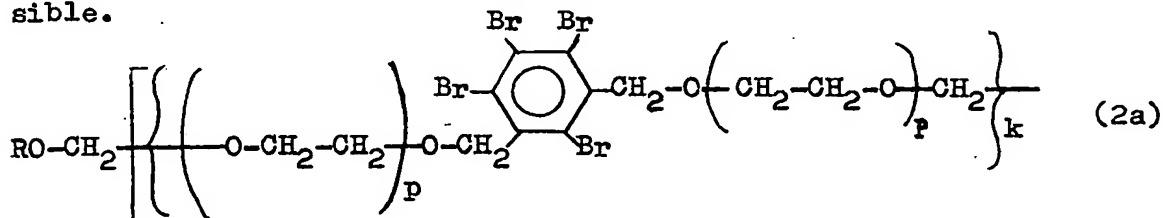
Les polyméthylals sont obtenus avec des rendements presque quantitatifs par rapport aux diols mis en oeuvre.

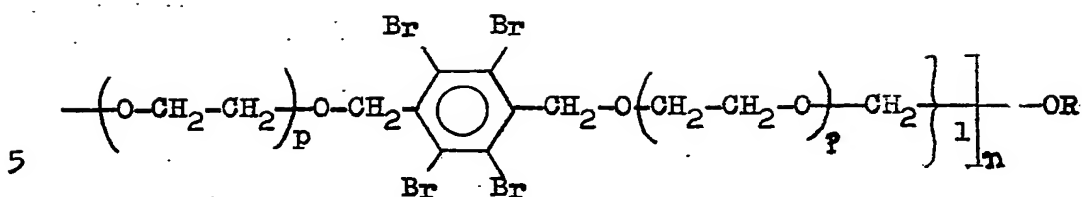
Pour l'introduction en tant que groupes terminaux, on peut également utiliser, à côté de diols, des monoalcools, de préférence des représentants bromosubstitués de ceux-ci, comme le pentabromobenzyl-éther- β -hydroxyéthylrique ou le tris[bromométhyl]-éthanol. Le rapport molaire des monoalcools bromosubstitués aux diols peut se situer entre 1:100 et 1:1. Un polyméthylal à base de tétrabromoxylylèneglycol avec du pentabromobenzyl-éther- β -hydroxyéthylrique comme groupe terminal possède la structure suivante (8)



Pour la préparation des méthylals de structure ci-dessus, les monoalcools bromosubstitués peuvent être, soit ajoutés au mélange réactionnel en même temps que les diols, soit ajoutés de façon plus avantageuse à la composition à un moment où la constitution de la molécule linéaire de polyméthylal est en grande partie ou totalement achevée. Grâce à cette technique opératoire, on évite dans une large mesure la formation de méthylals à chaîne courte de structure (8) avec $n = 1$.

De la même manière, la synthèse de méthylals polymères mixtes ayant la structure suivante (2a) où $p = 0$ ou 1, $n = k + 1 =$ un nombre entier positif de 2 à 200 et où le groupe terminal R possède la signification déjà précisée avec des restes tétrabromoxylylène méta-/ et para-substitués comme motifs structuraux dans la même chaîne moléculaire, par mise en oeuvre de mélanges de tétrabromo-m-/ et p-xylylèneglycols et/ou de mélange de tétrabromo-m-/ et p-xylylène-bis (éther- β -hydroxyéthylrique) est rendue possible.

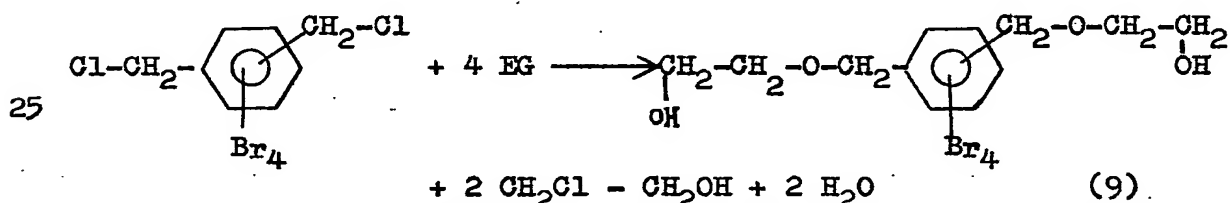




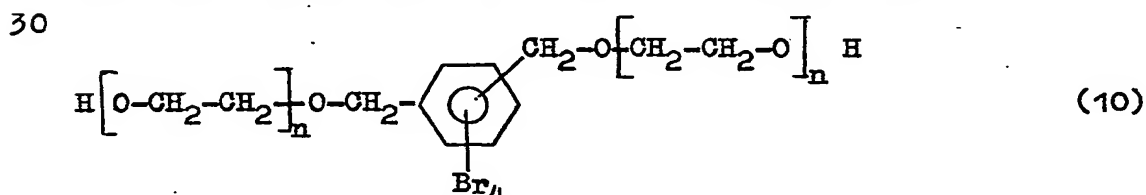
D'une manière générale, la fraction des composés p- peut s'élever à 1 à 99 % en moles par rapport à 100 % en moles de mélange de composés m- et p-.

10 Les composés o- peuvent également être présents dans le mélange.

Les nouveaux isomères p-, m- et o- du tétrabromoxylylène-bis (éther-β-hydroxyéthylque), ainsi que du pentabromobenzyl-éther-β-hydroxyéthylque, peuvent être obtenus à partir des isomères p-, m- ou o- du dichlorure de tétrabromoxylylène ou de mélan-
 15 ges des isomères ou à partir de chlorure de pentabromobenzyle par réaction avec de l'éthylèneglycol. A cet effet, on fait réagir du dichlorure de tétrabromoxylylène ou du chlorure de pentabromoben-
 zyle avec la quantité quadruple à quintuple en poids d'éthylène-
 20 glycol (EG). La réaction qui se déroule selon l'équation réactionnelle brute (9) exige des températures de réaction de l'ordre de 170 à 220°C.



Un inconvénient dudit procédé est qu'il se forme comme produit de réaction un mélange de diols de structure (10)



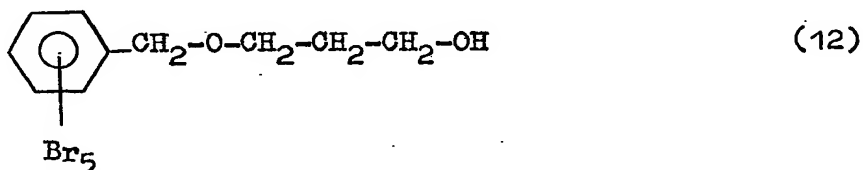
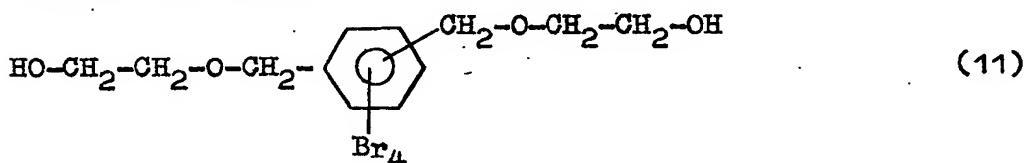
35 La longueur de chaîne moyenne de la branche latérale oxyéthylénée est alors supérieure à 1 et est fonction du rapport pondéral des réactifs, à savoir le dichlorure de tétrabromoxylylène et l'EG. Avec un rapport pondéral de dichlorure de tétrabromoxylylène/EG de 1:2; n est compris entre 2 et 3; avec un rapport pon-
 40 déral de 1:4, n est égal à 1,6 à 1,8 et, avec un rapport de 1:5,

n se situe dans le domaine de 1,3 à 1,5. Un autre inconvénient de ce procédé de synthèse tient à la difficulté de séparation de l'EG en excès du mélange de produits réactionnels (10), qui représente une masse très visqueuse à cireuse; cela doit être réa-

5 lisé, soit par séparation par distillation en couches minces sous un vide poussé (distillation moléculaire), soit par lavage à l'eau, les processus de lavage et de séchage étant fastidieux dans le dernier cas, par suite de la consistance molle et plastique des produits.

10 Il est toutefois apparu que, en présence d'un hydroxyde alcalin comme KOH ou NaOH, la réaction de l'EG avec du dichlorure de tétrabromoxylylène, ainsi qu'avec du chlorure de pentabromobenzyle, conduit, dans des conditions réactionnelles nettement plus

15 modérées dans le domaine de 80 à 160°C, de préférence de 120 à 140°C, à des produits de réaction homogènes correspondant aux formules structurales (11) et (12).



On a trouvé de façon inattendue que la transformation en tétrabromoxylylène-bis-(éther-β-hydroxyéthylique) (11) ou en pentabromobenzyle éther-β-hydroxyéthylique (12) se déroule en présence de quantités d'hydroxyde alcalin se situant nettement au-

30 dessous des quantités nécessaires à la formation de sel et à la neutralisation. Il suffit par exemple de moins de la moitié de l'hydroxyde alcalin stoechiométriquement nécessaire à la formation de sel pour la synthèse d'un tétrabromoxylylène-bis-(éther-β-hydroxyéthylique) de pureté élevée et avec des rendements pra-

35 tiquement quantitatifs.

Selon une forme de réalisation préférée, on dissout l'hydroxyde alcalin solide dans de l'éthylèneglycol à température ambiante et on ajoute ensuite le dichlorure de tétrabromoxylylène ou le chlorure de pentabromobenzyle. Le rapport pondéral EG/

40 dichlorure de tétrabromoxylylène ou EG/chlorure de pentabromo-

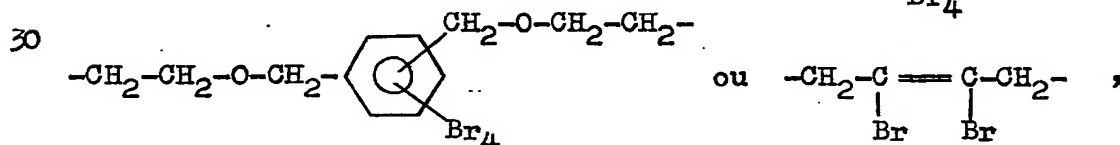
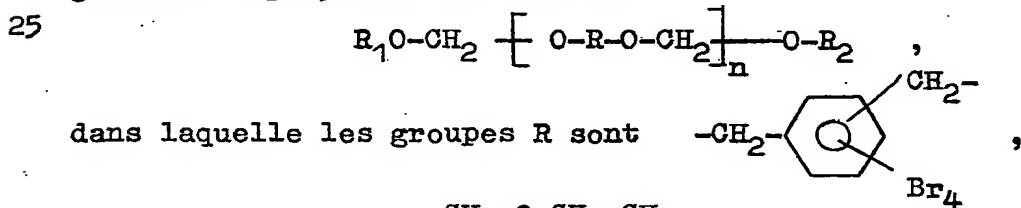
benzyle se situe dans le domaine de 4:1 à 1:1, de préférence entre 3:1 et 1,5:1. Le rapport molaire dichlorure de tétrabromoxylène/hydroxyde alcalin se situe dans les limites de 2:1 à 1:2, de préférence entre 1,5:1 et 1:1,5 et le rapport molaire chlorure de pentabromobenzyle/hydroxyde alcalin se situe dans les limites de 4:1 à 1:1, de préférence entre 3:1 et 1,3:1.

On chauffe jusqu'à la température de réaction de 80 à 170°C, de préférence de 120 à 150°C, et on mène la réaction à son terme en l'espace de 1 à 10 heures, et de préférence en 2 à 8 heures.

10 La majeure partie des produits réactionnels formés (11) ou (12) cristallise au cours du refroidissement. La cristallisation est parachevée par une addition lente et continue d'eau. On essore, on lave à l'eau jusqu'à élimination du chlorure et on sèche. Les produits ne nécessitent aucune purification ultérieure.

15 Le tétrabromo-p-xylylèneglycol peut être par exemple préparé selon J. Am. Chem. Soc. 93 (1971) 14, pages 3538-3540.

L'invention concerne également l'utilisation des méthylals polymères ou oligomères, ainsi que des tétrabromoxylène-bis-éthers hydroxyéthyliques isomères et des pentabromobenzyl-éthers-
 20 β -hydroxyéthyliques, comme agents d'ignifugation pour matières synthétiques, ainsi que comme matières synthétiques retardatrices de flamme avec des teneurs en composés organiques halogénés renfermant comme agents d'ignifugation des méthylals halogénés oligomères ou polymères de formule



les groupes terminaux R_1 et R_2 représentent des restes alkyle linéaires ou ramifiés, identiques ou différents, éventuellement halogénosubstitués comportant 3 à 8 atomes de carbone ou des restes aryle ou aralkyle substitués à une extrémité ou aux deux par des groupes éther d'alkyle ou d'hydroxyalkyle, et dans laquelle le degré de polymérisation n représente des nombres entiers positifs

40 de 2 à 200.

La présence des nouveaux méthylals polymères en tant que constituants de matières synthétiques retardatrices de flamme est particulièrement appréciée.

Il est certes connu de rendre des matières thermoplastiques difficilement inflammables en y incorporant, pendant leur préparation ou leur transformation, des substances retardatrices de flamme. En règle générale, on utilise à cet effet des substances qui ne possèdent aucune affinité chimique vis-à-vis des polymères organiques qui constituent les matières thermoplastiques, telles que par exemple des oxydes métalliques, des substances organiques et inorganiques de bas poids moléculaire contenant du brome ou du chlore ou également du phosphore et de l'azote, ou des mélanges de ces composés dont les effets retardateurs de flamme sont synergiques.

De tels additifs à des matières thermoplastiques présentent, à côté de leur effet retardateur de flamme, des effets secondaires indésirables, étant donné qu'ils modifient défavorablement les propriétés caractéristiques des matières thermoplastiques et restreignent leurs possibilités d'utilisation.

C'est ainsi que toutes les substances retardatrices de flamme qui sont incorporées dans une matière thermoplastique sous forme de poudre et demeurent dans ladite matière thermoplastique en tant que poudre agissent, non seulement dans le sens de la non propagation de la flamme, mais encore comme matières de charge qui modifient les propriétés mécaniques, exercent en règle générale un effet fragilisant et détériorent l'allongement à la rupture et la résistance au choc. D'autres additifs qui fondent lors de l'incorporation dans les matières thermoplastiques donnent lieu par ailleurs à des difficultés. Aux températures de transformation, ils possèdent souvent une tension de vapeur tellement élevée qu'ils provoquent de forts dégagements de vapeur sur les extrudeuses ou les machines à injection et rendent ainsi plus difficile la transformation, ou bien ils ne sont pas en mesure de supporter la charge thermique sur les machines de transformation, ont tendance à se décomposer et exigent des stabilisants supplémentaires qui, de leur côté, peuvent encore modifier de façon imprévisible les propriétés du produit et rendre considérablement plus coûteux le produit final.

Tous ces agents d'ignifugation courants se comportent comme des corps étrangers après leur incorporation dans les

matières thermoplastiques et, suivant la matière thermoplastique, ont plus ou moins tendance à exsuder hors de la matière plastique. C'est ainsi qu'il se produit souvent à la température ambiante, progressivement, un dépôt sur les objets en matière plastique. Ce
5 farinage se manifeste de façon encore plus désagréable dans des articles techniques dont la température d'utilisation est supérieure à la température ambiante, étant donné que le farinage se produit alors de façon beaucoup plus rapide et plus intense. Non seulement l'inflammabilité des matières premières disparaît petit
10 à petit par ce farinage des agents d'ignifugation, mais, pour de nombreux usages, les matières plastiques possédant de telles propriétés sont tout à fait inutilisables par exemple pour la construction d'appareils électriques dans lesquels l'exsudation des agents d'ignifugation peut conduire à des perturbations considé-
15 rables.

On vient de trouver à présent de façon inattendue qu'un nouveau groupe de substances doué d'un effet retardateur de flamme ne présente pas les inconvénients précités et qu'il convient de façon tout à fait remarquable comme agent d'ignifugation pour
20 les matières thermoplastiques les plus diverses.

Il est apparu de façon surprenante que les méthylals avec des degrés de condensation du domaine des oligomères ne migrent pas, si bien que l'on préfère souvent aux méthylals polymères ces méthylals plus simples à préparer.

25 Le degré de condensation n'a autant d'influence sur le domaine de fusion des méthylals polymères que, par exemple, la nature des groupes terminaux, de sorte que l'on peut éventuellement procéder à une adaptation à la température de transformation des diverses matières thermoplastiques. Les températures de trans-
30 formation se situent généralement entre 140 et 320°C, et essentiellement entre 230 et 290°C. Tous les méthylals contenus dans les matières plastiques conformément à l'invention fondent dans le domaine de ces températures sans décomposition. La compatibilité des méthylals polymères avec les matières thermoplastiques
35 est tellement bonne que l'on peut même les ajouter par exemple à un polyester au cours de la polycondensation, sans que, par un traitement final sous vide et à des températures élevées, ils interviennent défavorablement du point de vue optique, voire technique. La stabilité thermique des méthylals est tellement remar-
40 quable que l'on peut les chauffer au delà du domaine de transfor-

mation des matières thermoplastiques sans qu'il se produise de coloration.

Comme matières synthétiques, entrent en ligne de compte aussi bien des polymères thermoplastiques que des polycondensats, en particulier des polyesters linéaires, des polyoléfinés, des résines de polystyrène et d'ABS, également des polyacétals, des polyuréthanes et d'autres matières synthétiques.

Les matières synthétiques retardatrices de flamme selon l'invention peuvent contenir 5 à 30, généralement 5 à 20, et de préférence 7 à 12 % en poids des méthylals oligomères ou polymères

Dans de nombreux cas, il est opportun, mais non impérieux, d'ajouter des substances à effet synergique, telles que des composés de l'antimoine ou du bore, à raison de 2 à 12, avantageusement de 4 à 7 % en poids.

L'effet ignifuge est augmenté par l'addition de composés métalliques, notamment d'oxydes et de carbonates ou de sels d'autres acides faibles, en particulier par l'addition de composés des éléments Sb, Fe, Zn, B et Pb.

Le taux d'halogène des méthylals polymères se situe dans le domaine de 35 à 85, de préférence de 50 à 75 % en poids de brome, ainsi qu'éventuellement par l'addition de quelques pourcent, en pratique jusqu'à 5 % en poids de chlore.

La préparation des matières synthétiques retardatrices de flamme s'opère généralement à partir de masses moulées, auxquelles est ajouté et incorporé l'agent d'ignifugation lors du mélange avec les additifs prévus à cet effet. Lors de la fabrication de matières thermoplastiques ignifugées et chargées, les agents d'ignifugation selon l'invention peuvent être incorporés aux masses de moulage thermoplastiques séparément ou simultanément avec les matières de charge. Les masses de moulage ainsi obtenues se prêtent admirablement à la fabrication de pièces moulées par injection, ignifugées, chargées ou renforcées. En raison de la bonne compatibilité des agents d'ignifugation, il est également possible d'ajouter l'agent d'ignifugation aux granules de la matière synthétique considérée. Du fait de la stabilité remarquable des agents d'ignifugation, ceux-ci peuvent par conséquent être ajoutés, même pendant la polymérisation ou la polycondensation, par exemple au cours de la phase finale de la polycondensation des polyesters.

L'examen des matières synthétiques retardatrices de flamme selon les exemples a permis de constater que, de façon surprenante, après une conservation à chaud jusqu'à 200°C, en partie sous un vide de l'ordre de 1 torr, les méthylals oligomères et polymères n'exsudent pas et ne migrent pas à partir des matières plastiques, même dans ces conditions d'essais sévères.

Les matières synthétiques selon l'invention seront utilisées avec avantage là où on recherche une résistance à la flamme ne se modifiant pas au cours de périodes prolongées pour des objets en matière plastique fréquemment soumis à un chauffage intense, par exemple dans les organes de machines, les plaques pour façades, etc...

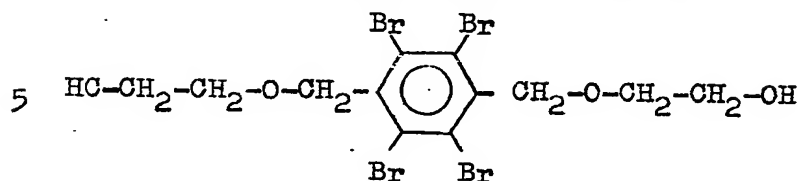
Dans les formules indiquées, relatives aux méthylals polymères, la nature et la répartition des groupes terminaux ont été déterminés analytiquement et se rapportent par conséquent statistiquement aux échantillons examinés et non à des molécules individuelles.

Dans les exemples qui suivent, on décrit en détail, sans se limiter aux indications qui y sont fournies, un certain nombre de méthylals polymères et de matières synthétiques, une comparaison étant faite en partie avec des agents d'ignifugation efficaces connus renfermant un taux de brome même plus élevé.

EXEMPLE 1 Préparation du tétrabromoxylylène-bis(éther- β -hydroxyéthylque)

Dans un réacteur muni d'un agitateur et d'un tube d'arrivée de gaz, on a chargé 100 g d'EG; on a ajouté 4 g (0,1 mole) d'hydroxyde de sodium solide et on a amené ce dernier en solution en l'espace de 5 heures, à température ambiante, avec passage d'un léger courant d'azote. On a introduit ensuite 49,06 g (0,1 mole) de dichlorure de tétrabromo-p-xylylène et on a chauffé jusqu'à la température de réaction de 140°C. Le dichlorure de tétrabromoxylylène est entré en solution en réagissant en l'espace de 1 à 2 heures. Après un temps de réaction total de 8 heures à 140°C, on a laissé refroidir le mélange, et la majeure partie du tétrabromo-p-xylylène-bis-(éther- β -hydroxyéthylque) s'est alors séparée par cristallisation. On a ajouté encore, sous agitation, 200 ml d'eau en l'espace d'une heure, on a essoré le produit de réaction cristallin et on a lavé à l'eau, jusqu'à disparition des ions Cl^- . On a séché à la température ambiante jusqu'à poids constant. Le rendement était de 51,6 g, ce qui correspond à 95 % en poids.

D'après les spectres IR et RMN, on se trouvait en présence d'un composé ayant la structure suivante.



	trouvé	calculé
Indice d'OH	196	207
Br	53,9	59,0
Cl [≡]	3,6	-
Temp. d'inflammation	94-98°C	-

15 La fraction de Cl résulte d'un faible échange brome-chlore dans le noyau aromatique, lors de la préparation du dichlorure de tétrabromo-p-xylène à partir de tétrabromo-p-xylène.

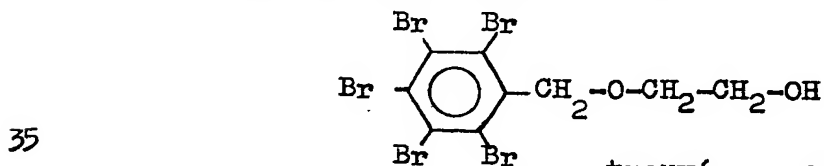
EXEMPLE 2 Préparation de pentabromobenzyl-(éther-β-hydroxyéthylique)

20 Dans un réacteur muni d'un agitateur et d'un tube d'amenée de gaz, on a dissous sous agitation et avec passage d'un léger courant d'azote 2 g (0,05 mole) d'hydroxyde de sodium solide dans 100 d'EG, à température ambiante. On a ensuite ajouté 50 g (0,096 mole) de chlorure de pentabromobenzyle et on a élevé la température à 140°C en 8 heures. La majeure partie du produit de réaction

25 a cristallisé au cours du refroidissement. On a ajouté sous agitation 150 ml d'eau en l'espace d'une heure, on a essoré le pentabromobenzyle-éther-β-hydroxyéthylique, et on a débarrassé du Cl par lavage à l'eau et séché.

Le rendement s'élevait à 50,9 g, ce qui correspond à 96 %.

30 D'après les spectres IR et RMN, on se trouvait en présence d'un composé de structure suivante.



	trouvé	calculé
Indice d'OH	98	102
Br	69,6	73,1
Cl [≡]	3,1	-
Temp. d'inflammation	130°-134°C	-

40

*La fraction de Cl résulte d'un léger échange brome-chlore dans le noyau aromatique lors de la préparation du chlorure de pentabromobenzyle à partir de pentabromotoluène.

EXEMPLE 3 Préparation d'un polyméthylal de formule (1) selon la méthode du dialkoylméthylal.

5 Dans un réacteur équipé d'un agitateur et d'un réfrigérant descendant, on a chargé 200 ml d'o-dichlorobenzène et on a ajouté 152,8 g (0,336 mole) de tétrabromo-p-xylylèneglycol, 59,2 g (0,369 mole) de dibutylméthylal et 1,06 g de p-TS (comme catalyseur de transacétalisation). Le rapport molaire tétrabromoxylylèneglycol/
10 dibutylméthylal s'élevait à 1:1,1. On a chauffé jusqu'à la température de réaction en faisant passer un courant d'azote. La transacétalisation, décelable par une séparation de butanol, débutait à une température du bain de 150 à 160°C. On a élevé la température par paliers de 10°C en l'espace de 2 heures jusqu'à 240°C, moyennant quoi une grande partie de l'o-dichlorobenzène utilisé
15 comme solvant était entraînée par distillation vers la fin de la réaction et le produit de réaction se présentait sous forme d'une matière à grains fins, en suspension dans un reste d'o-dichloro-
20 benzène.

On a lavé le polyméthylal avec du méthanol contenant 5 % en volume d'une solution d'ammoniaque aqueuse concentrée (pour la neutralisation du p-TS) et on a séché jusqu'à 150°C.

On a obtenu 149 g d'un polyméthylal avec un domaine de fusion de 274-285°C. Le rendement, rapporté au tétrabromoxylylèneglycol, s'élevait à 95 %.

Le spectre IR présentait, à côté des bandes du reste tétrabromoxylylène, un multiplet dans le domaine de 1000 à 1110 cm^{-1} qui doit être attribué à la fonction acétal. Une faible vibration de valence OH à 3460 cm^{-1} a révélé la présence de groupes OH terminaux.

La teneur en brome s'élevait à 68,2 %.

A la thermobalance (air; vitesse de chauffage 8°C/minute), le polyméthylal présentait les pertes de poids suivantes: 1 % à 273°C, 5 % à 310°C et 10 % à 318°C.

EXEMPLE 4 Préparation d'un polyméthylal de formule (1) selon la forme de réalisation préférée.

On a chargé 227 g (0,5 mole) de tétrabromo-p-xylylèneglycol; 16,5 g (0,55 mole) de paraformaldéhyde, 1,5 g de p-TS, 175
40 g de butanol, 125 ml d'o-dichlorobenzène comme solvant, ainsi

que 100 ml de benzène comme agent d'entraînement pour l'eau de réaction, dans un réacteur muni d'un système de refroidissement et d'un séparateur d'eau et on a chauffé à 100°C (température du bain) avec barbotage d'un léger courant d'azote. On a éliminé
5 l'eau de réaction selon l'équation (4) du système, en l'espace de 3 heures. Après installation d'un système de réfrigération descendant, on a porté la température du bain à 150°C en l'espace de 0,5 heure et on l'a maintenue à 150°C pendant 0,5 heure. On a porté la température à 220°C en 2 heures, par paliers de 10°C,
10 et on l'y a maintenue pendant 1 heure. A ce stade, le benzène, le butanol, ainsi qu'une partie de l'o-dichlorobenzène servant de solvant, ont été séparés par distillation. Pour augmenter le degré de polymérisation n dans la formule structurale (1), on a poursuivi le chauffage à 240°C jusqu'à ce qu'il ne passe plus
15 d'o-dichlorobenzène. Après le refroidissement, on a lavé le polyméthylal en grains comme dans l'exemple 3 et on a séché.

On a obtenu 225 g d'un polyméthylal qui, d'après l'analyse IR, concordait avec la formule structurale (1). Les groupes terminaux proviennent pour les deux tiers du tétrabromoxylylène-
20 glycol; le reste est constitué par des groupes terminaux butylène. Le rendement était de 96,5 % et le domaine de fusion de 280-295°C.

D'après l'analyse élémentaire, la teneur en brome s'élevait à 68,8 %.

La perte de poids déterminée à la thermobalance (vitesse
25 de chauffage 8°C/min; air) s'élevait à 1 % à 297°C, à 5 % à 310°C et à 10 % à 315°C.

4 a)

En opérant comme indiqué dans l'exemple 4, toutefois avec mise en oeuvre de 0,5 mole de paraformaldéhyde et à une température de condensation allant jusqu'à 240°C, on obtient un méthylal
30 avec une teneur en brome de 69,2 % et un domaine de fusion de 250-270°C et dont les groupes terminaux proviennent essentiellement du tétrabromoxylylèneglycol.

4 b)

35 Selon le mode opératoire de l'exemple 4, toutefois en utilisant 0,58 mole de paraformaldéhyde et à une température de condensation allant jusqu'à 240°C, on obtient un polyméthylal avec une teneur en brome de 69 % et un domaine de fusion de 236-260°C et dont les groupes terminaux proviennent pour la moitié environ
40 du tétrabromoxylylèneglycol et sont constitués pour l'autre moitié

par des groupes terminaux butyle.

EXEMPLE 5 Exemple comparatif pour 4, sans addition de butanol.

On a chargé 45,4 g (0,1 mole) de tétrabromo-p-xylylène-glycol, 3,3 g (0,11 mole) de paraformaldéhyde, 0,4 g de p-TS, 30 ml d'o-dichlorobenzène comme solvant et 40 ml de benzène comme agent d'entraînement pour l'eau de réaction, dans un réacteur muni d'un système réfrigérant et d'un séparateur d'eau et chauffé à 100°C (température du bain) avec barbotage d'un léger courant d'azote. Il s'est formé très peu d'eau de réaction; il s'est par contre déposé sur les parois internes du réfrigérant un dépôt blanc de polyformaldéhyde. Malgré cela, l'essai a été mené à son terme dans les conditions de réaction et de température de l'exemple 4.

On a recueilli 41 g d'un produit ayant un point de solidification de 246-249°C et qui, après comparaison des spectres IR, s'est révélé identique au produit de départ, le tétrabromo-p-xylylène-glycol (point de solidification = 250-253°C).

EXEMPLE 6 Exemple comparatif pour 4, sans addition de butanol.

On a opéré selon le mode opératoire de l'exemple 5, avec toutefois un excès de paraformaldéhyde plus important (rapport molaire tétrabromoxylylène-glycol/paraformaldéhyde = 1:1,5), et on n'a également récupéré que le tétrabromoxylylène-glycol en tant que produit de départ non modifié.

EXEMPLE 7

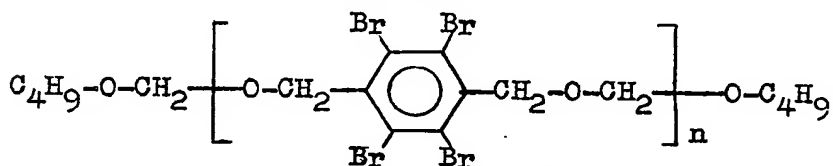
On a chauffé 227 g (0,5 mole) de tétrabromo-p-xylylène-glycol, 19,5 g (0,65 mole) de paraformaldéhyde, 1,2 g de p-TS, 170 g de butanol, 125 ml d'o-dichlorobenzène et 100 ml de benzène comme agent d'entraînement pour l'eau de réaction, sous léger barbotage d'azote à 100°C (température du bain), dans un réacteur équipé comme dans l'exemple 4. On a éliminé l'eau de réaction du système en l'espace de 3 heures. Après installation d'un réfrigérant descendant, on a élevé la température du bain à 150°C en l'espace de 0,5 heure et on l'a maintenue à 150°C pendant 0,5 heure. On a élevé la température à 180°C en 1 heure, par paliers de 10°C, et on l'a maintenue pendant 2 heures à ce niveau.

On a prélevé environ 1/5e du mélange dans le réacteur. Le polyméthylal a précipité au cours du refroidissement; on l'a lavé avec du méthanol contenant un peu de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (pour la neutralisation des restes de catalyseur) et on a séché jusqu'à 150°C (échantillon 7a).

On a chauffé le reste du mélange à 200°C et on l'a mainte-
nu pendant 1 heure à cette température; on a prélevé un nouvel
échantillon et on a opéré comme précédemment (échantillon 7 b).

On a chauffé le mélange 1 heure de plus à 220°C (échantil-
lon 7c), 1 heure à 240°C (échantillon 7d) ainsi qu'une heure à
260°C (échantillon 7e) et on a prélevé chaque fois des échantil-
lons que l'on a lavés et séchés comme l'échantillon 7a.

D'après l'analyse IR, les produits 7a à 7e représentent
des polyméthylals ayant la structure suivante, dotés de groupes
terminaux butylméthylals.



Il existe la relation suivante (14) entre le degré de po-
lycondensation n et le taux de brome $[\text{Br}]$ déterminable par analy-
se élémentaire des polyméthylals.

$$n = \frac{160 \cdot [\text{Br}]}{31966 - 466 \cdot [\text{Br}]} \quad (14)$$

Le tableau suivant indique le taux de brome $[\text{Br}]$, ainsi
que le degré de polycondensation n déterminé selon l'équation (14)
des échantillons 7a à 7e prélevés au cours des phases de polycon-
densation individuelles :

Polyméthylal	$[\text{Br}]$ trouvé	n (selon équation 14)
7 a	58,9	2
7 b	63,3	4
7 c	67,1	15
7 d	67,8	29
7 e	68,1	47

Les domaines de fusion des polyméthylals sont: 7a: 208-
220°C; 7b: 236-260°C; 7c: 250-270°C; 7d: 275-285°C et 7e: 289-
292°C.

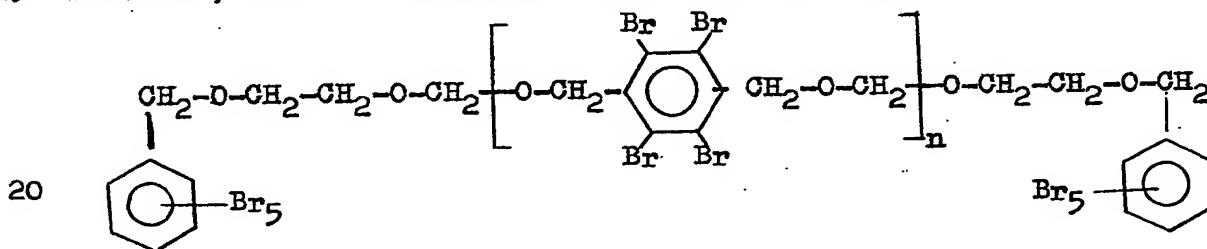
EXEMPLE 8 Préparation d'un polyméthylal avec fermeture par grou-
pes terminaux.

On a introduit 227 g (0,5 mole) de tétrabromo-p-xylylène-
glycol, 19,5 g (0,65 mole) de paraformaldéhyde, 1,3 g de p-TS,
160 g de butanol, 100 ml d'o-dichlorobenzène comme solvant, ainsi
que 100 ml de benzène comme agent d'entraînement pour l'eau de
réaction, dans un réacteur muni d'un système de refroidissement

et d'un séparateur d'eau et on a chauffé à 95°C (température du bain) avec passage d'un léger courant d'azote. On a éliminé l'eau de réaction du système en l'espace de 3,5 heures. Après pose d'un système réfrigérant descendant, on a porté la température du bain à 160°C, en l'espace de 1 heure, et on l'a maintenue pendant 0,5 heure à 160°C. On a chauffé à 210°C en l'espace de 1,5 heures, par paliers de 10°C. Une fois cette température atteinte, on a ajouté 54,7 g (0,1 mole) de pentabromobenzyle-éther- β -hydroxyéthylique et on a laissé réagir pendant 1 heure à 220°C, ainsi que pendant 1 heure à 240°C.

Après le refroidissement, on a lavé le polyméthylal avec du méthanol contenant du bicarbonate d'ammonium et on a séché jusqu'à 150°C.

On a obtenu 280,2 g d'un polyméthylal ayant la structure suivante, avec un domaine de fusion de 210-225°C.



EXEMPLE 9 Préparation d'un polyméthylal de formule (2) selon la méthode du dibutylméthylal.

25 On a dissous 90 g (0,166 mole) de tétrabromo-p-xylylène-bis (éther- β -hydroxyéthylique), 32,9 g (0,205 mole) de dibutylméthylal et 0,66 g de p-TS dans 150 ml d'o-dichlorobenzène et on a chauffé, sous barbotage d'un léger courant d'azote, à 150°C (température du bain) dans un réacteur équipé d'un réfrigérant descendant. On a élevé la température, par paliers de 10°C, de telle façon que le butanol séparé au cours de la transacétalisation distille à vitesse modérée. On a maintenu pendant 1 heure à une température de bain de 200°C et on a prélevé une partie de la solution du mélange sous forme d'échantillon 9 a.

35 On a élevé la température jusqu'à 220°C et on a prélevé l'échantillon 9 b après 1 heure.

Après 1 heure à 240°C, on a prélevé l'échantillon 9 c et on a interrompu la préparation après 1 heure à 260°C (échantillon 9 d). A une température du bain de 240°C, le solvant s'était déjà séparé par distillation, le polyméthylal se présentait sous forme

d'une masse fondue et les échantillons 9a et 9b ont été précipités à partir de leur solution, par coulée dans du méthanol (les polyméthylals plastiques se solidifient au contact du méthanol en des produits granulés solides).

- 5 Les polyméthylals 9a à 9d ont été séchés à la température ambiante, après lavage au méthanol.

Températures de fusion et viscosités des polyméthylals:

Polyméthylal	Domaine de fusion °C	η_{sp}/c ¹⁾ $\frac{ml}{g}$
10 9a	60 - 70	2,9
9b	65 - 75	5,7
9c	75 - 80	16,4
9d	75 - 80	17,1

1) dans de l'o-dichlorobenzène (25°C), c = 0,01 g/ml

- 15 La chromatographie sur gel du polyméthylal 9c dans du THF a fourni un maximum de pics à 450 Å, ce qui correspond à un degré de polycondensation n ≈ 30 dans la formule structurale (2). L'analyse élémentaire du polyméthylal 9c fournit 52,9 % de brome et 2,3 % de chlore. Le taux de chlore résulte du faible échange brome-chlore lors de la préparation du dichlorure de tétrabromoxylène-à partir de tétrabromoxylène. Les groupes terminaux proviennent pour la moitié environ du butanol et du diol utilisé.

EXEMPLE 10 Préparation d'un polyméthylal de formule 2 .

- On a chargé 108,4 g (0,2 mole) de tétrabromo-p-xylylène-
 25 bis (éter-β-hydroxyéthylque), 6,6 g (0,22 mole) de paraformal-
 déhyde, 1,0 g de p-TS, 80 g de butanol, 50 ml d'o-dichlorobenzène
 comme solvant et 50 ml de benzène comme agent d'entraînement pour
 l'eau de réaction, dans un réacteur muni d'un système de refroidi-
 30 ssement et d'un séparateur d'eau et on a chauffé à 100°C (tempé-
 rature du bain) par passage d'un léger courant d'azote. On a éli-
 miné l'eau de réaction en l'espace de 2,5 heures. Après installa-
 tion d'un système de refroidissement descendant, on a porté la
 température du bain à 150°C. On a ensuite élevé la température
 à 240°C, par paliers de 10°C, et toutes les substances volatiles
 35 à cette température du bain ont été éliminées par distillation
 pendant 1 heure à 240°C. Après refroidissement, on a lavé le po-
 polyméthylal au méthanol et on l'a séché. On a recueilli 116 g d'un
 polyméthylal de structure (2), avec un domaine de fusion de 70 à
 80°C, un pourcentage d'halogène déterminé par analyse élémentaire
 40 de 52,8 % de brome et de 2,6 % de chlore, ainsi qu'une viscosité

spécifique réduite de $14,6 \frac{\text{ml}}{\text{g}}$. D'après la chromatographie sur gel dans du THF (tétrahydrofuranne) (maximum de pics à 365 \AA), le polyméthylal selon la formule structurale (2) renferme environ 24 motifs structuraux.

5 EXEMPLE 11

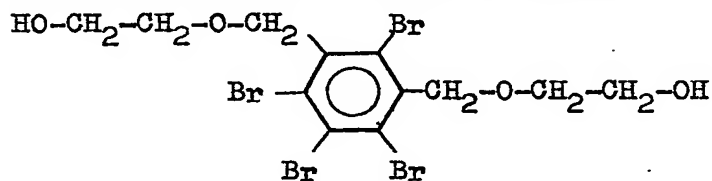
En suivant le mode opératoire de l'exemple 10, mais en utilisant 0,1 mole de tétrabromo-p-xylylène-bis-(éther- β -hydroxyéthylrique) et 0,1 mole de tétrabromoxylylèneglycol, on obtient un polyméthylal avec environ 60 % de brome et un intervalle de fusion de $120-140^\circ\text{C}$.

EXEMPLE 12 Préparation de tétrabromo-m-xylylène-bis (éther- β -hydroxyéthylrique).

Dans un réacteur muni d'un agitateur et d'un tube d'arrivée de gaz, on a chargé 175 g d'EG; on a ajouté 4,4 g (0,11 mole) d'hydroxyde de sodium solide et on a amené ce dernier en solution, en l'espace de 5 heures, à la température ambiante, en faisant passer un léger courant d'azote. On a ensuite introduit 49,06 g (0,1 mole) de dichlorure de tétrabromo-m-xylylène et on a chauffé jusqu'à la température de réaction de 140°C . Le dichlorure de tétrabromoxylylène est entré en solution en l'espace de 1 à 2 heures en réagissant. Après un temps de réaction total de 8 heures à 140°C , on a laissé refroidir le mélange, et alors la majeure partie du tétrabromo-m-xylylène-bis-(éther- β -hydroxyéthylrique) s'est séparée par cristallisation. On a encore ajouté sous agitation 200 ml d'eau en l'espace d'une heure, on a essoré le produit de réaction cristallin et on l'a débarrassé du Cl par lavage à l'eau. On a séché à la température ambiante jusqu'à poids constant.

Le rendement était de 49 g, ce qui correspond à 90 % par rapport au dichlorure de tétrabromo-m-xylylène.

30 D'après les spectres IR et RMN, on se trouve en présence d'un composé de structure suivante :



35

trouvé calculé

Indice d'OH	198	207
Br	54,3	59,0
Cl [±]	3,2	-
40 Temp.d'inflammation	108-114°C	-

*La fraction Cl résulte d'un faible échange brome-chlore dans le noyau aromatique, lors de la préparation du dichlorure de tétrabromo-m-xylylène à partir de tétrabromo-m-xylylène.

EXEMPLE 13 - Préparation d'un polyméthylal (selon formule 1 avec position m- des chaînes carbonées sur les noyaux benzéniques) d'après la méthode au dialkylméthylal.

5

Dans un réacteur équipé d'un agitateur et d'un réfrigérant descendant, on a chargé 170 ml d'o-dichlorobenzène et on a ajouté 152,8 g (0,336 mole) de tétrabromo-m-xylylèneglycol, 64,5 g (0,403 mole) de dibutylméthylal et 0,95 g de p-TS (comme catalyseur de transacétalisation). Le rapport molaire tétrabromoxylylèneglycol/dibutylméthylal s'élevait à 1:1,2. On a chauffé jusqu'à la température de réaction, en faisant passer un courant d'azote. A une température du bain de 150-160°C, a débuté la transacétalisation, décelable par une séparation de butanol. On a élevé la température jusqu'à 240°C, en l'espace de 2 heures, par paliers de 10°C, et on l'a maintenue à cette valeur pendant 1 heure, moyennant quoi une grande partie de l'o-dichlorobenzène utilisé comme solvant était entraînée par distillation et le produit de réaction se présentait sous la forme d'une matière à grains fins, en suspension dans un reste d'o-dichlorobenzène.

20

On a lavé le polyméthylal une première fois avec du méthanol, puis avec du méthanol contenant 5 % en volume d'une solution aqueuse d'ammoniaque concentrée (pour la neutralisation du p-TS) et on a séché jusqu'à 170°C.

25

On a obtenu 151 g d'un polyméthylal avec un intervalle de fusion de 289-304°C. Le rendement, rapporté au tétrabromoxylylèneglycol, s'élevait à 96 %.

Le spectre IR du polyméthylal présente les bandes suivantes (s = intense; m = moyennement intense; w = peu intense).

30	3570 cm ⁻¹	{w}	$\nu(\text{OH})^*$	groupes terminaux
	3450 "	{w}		
	2930 "	{w}	$\nu(\text{CH}_2)$	
	2880 "	{w}		
	1530 "	(m)	$\nu(\text{C} = \text{C})$	Aromatique
	1465 "	(m)	$\delta(\text{CH}_2)$	
35	1350 "	{s}		
	1220 "	{s}		
	1155 "	{m}		
	1100 "	{s}	$\nu(\text{C} - \text{O})$	acétal
	1060 "			
	1040 "			
40	1000 "			

970 cm^{-1}
935 "

$\begin{pmatrix} m \\ m \end{pmatrix}$

Le spectre IR présente, à côté des bandes du reste tétra-bromoxylène, un multiplet dans le domaine de 1000 à 1110 cm^{-1} ,
5 qui doit être attribué à la fonction acétal. Une faible vibration de valence OH à 3450 cm^{-1} révèle la présence de groupes OH terminaux.

La teneur en brome s'élevait à 68,3 %.

A la thermobalance (air; vitesse de chauffage 8°C/min), le
10 polyméthylal présente les pertes de poids suivantes: 1 % à 282°C, 5 % à 312°C et 10 % à 321°C.

EXEMPLE 14. Préparation d'un polyméthylal (avec toutefois des substituants m- sur le noyau) selon la forme de réalisation préférée.

On a chargé 200 g (0,44 mole) de tétrabromo-m-xylène-
15 glycol, 17,2 g (0,57 mole) de paraformaldéhyde, 1,32 g de p-TS, 155 ml de butanol, 111 ml d'o-dichlorobenzène comme solvant, ainsi que 130 ml de benzène comme agent d'entraînement pour l'eau de réaction, dans un réacteur muni d'un système de refroidissement et d'un séparateur d'eau. Le rapport molaire tétrabromo-m-xylène-
20 glycol/formaldéhyde s'élevait à 1:1,3.

On a chauffé à 100-110°C (température du bain) en faisant passer un léger courant d'azote et on a éliminé du système l'eau de réaction, selon équation (4), en l'espace de 3 heures. Après installation d'un système de refroidissement descendant, on a élevé la température du bain jusqu'à 160°C en l'espace de 0,5 heure.
25 On a porté la température à 190°C en l'espace de 1,5 heure, par paliers de 5°C, et ensuite à 240°C en 1 heure. Dès qu'était atteinte la température de 190°C, on a éliminé le benzène et le butanol, par distillation et le polyméthylal commençait à se séparer de la
30 solution. Pour augmenter le degré de polymérisation n dans la formule structurale (1), la suspension qui s'épaississait de plus en plus après distillation de la fraction principale d'o-dichlorobenzène a été maintenue pendant encore 1,5 heure à 240°C.

Après refroidissement, on a lavé le polyméthylal granulé
35 comme dans l'exemple 2 et on l'a séché. On a recueilli 203 g d'un polyméthylal qui, d'après l'examen IR, coïncidait avec la formule structurale (1). Le rendement était pratiquement quantitatif et l'intervalle de fusion était de 314-328°C.

D'après l'analyse élémentaire, le taux de brome est de
40 68,1 %.

La perte de poids après chauffage en atmosphère d'air à 200°C s'élève à 2,4 % après 24 heures et à 5,3 % après 72 heures.

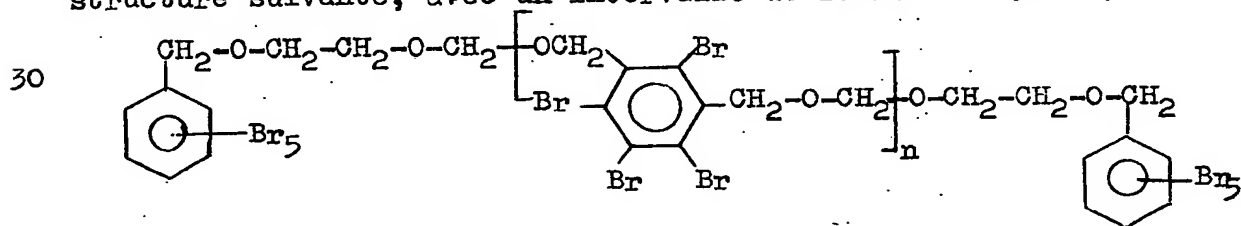
EXEMPLE 15

En suivant le mode opératoire de l'exemple 14, mais toute-
5 fois en utilisant 13,2 g (0,44 mole) de paraformaldéhyde, on a obtenu un polyméthylal avec un taux de brome de 69,2 % et un intervalle de fusion de 292-312°C, les groupes terminaux provenant essentiellement du tétrabromo-m-xylylèneglycol (formule structurale (5)) d'après l'analyse IR.

10 EXEMPLE 16 Préparation d'un polyméthylal avec fermeture de groupes terminaux

On a introduit 227 g (0,5 mole) de tétrabromo-m-xylylène-
glycol, 19,5 g (0,65 mole) de paraformaldéhyde, 1,3 g de p-TS,
160 g de butanol, 100 ml d'o-dichlorobenzène comme solvant, ainsi-
15 que 100 ml de benzène comme agent d'entraînement de l'eau de réaction, dans un réacteur muni d'un système de refroidissement et d'un séparateur d'eau et on a chauffé à 95-110°C (température du bain) avec barbotage d'un faible courant d'azote. On a éliminé l'eau de réaction du système en l'espace de 3 heures. Après installation d'un réfrigérant descendant, on a porté la température
20 du bain à 160°C en l'espace de 1 heure et on l'a élevée, par paliers de 10°C, jusqu'à 200°C en l'espace de 1,5 heure. Une fois atteinte cette température, on a ajouté 54,7 g (0,1 mole) de pentabromobenzyl-éther-β-hydroxyéthylque et on a laissé réagir pendant 1 heure à 200°C, puis pendant 1 heure à 240°C.

25 Après refroidissement, on a lavé le polyméthylal au méthanol, puis avec du méthanol contenant de l'ammoniaque et on a séché jusqu'à 170°C. On a obtenu 278 g d'un polyméthylal ayant la structure suivante, avec un intervalle de fusion de 250-263°C.



35 EXEMPLE 17 Préparation d'un polyméthylal de formule 2

On a chargé 108,4 g (0,2 mole) de tétrabromo-m-xylylène-
bis-(éther-β-hydroxyéthylque), 6,6 g (0,22 mole) de paraformal-
déhyde, 1,1 g de p-TS, 80 g de butanol, 50 ml d'o-dichlorobenzène
comme solvant et 50 ml de benzène comme agent d'entraînement pour
40 l'eau de réaction, dans un réacteur, muni d'un système de refroi-

dissement et d'un séparateur d'eau, et on a chauffé à 100°C (température du bain) avec passage d'un léger courant d'azote. On a éliminé l'eau de réaction du circuit en l'espace de 2,5 heures.

Après installation d'un réfrigérant descendant, on a élevé la température du bain jusqu'à 150°C. On a porté la température à 240°C, par paliers de 10°C, et pendant 1 heure à 240°C; toutes les substances volatiles à cette température du bain se sont séparées par distillation. Après refroidissement, on a lavé le polyméthylal avec du méthanol et on a séché.

On a obtenu 104,5 g d'un polyméthylal de structure (2) avec un intervalle de fusion de 95-102°C (banc de Kofler), un pourcentage d'halogène déterminé par analyse élémentaire de 53,1 % de brome et de 1,9 % de chlore, ainsi qu'une viscosité spécifique réduite (à 1 % dans de l'o-dichlorobenzène) de $26,6 \frac{\text{ml}}{\text{g}}$.

15 EXEMPLE 18

En suivant le mode opératoire de l'exemple 17, mais en utilisant 0,1 mole de tétrabromo-m-xylylèneglycol et 0,1 mole de tétrabromo-m-xylylène-bis (éther- β -hydroxyéthylique), on obtient un polyméthylal avec un intervalle de fusion (banc de Kofler) de

65-80°C, ainsi qu'une viscosité spécifique réduite de $16,4 \frac{\text{ml}}{\text{g}}$.

EXEMPLE 19 Mise en oeuvre d'un tétrabromo-m-xylylèneglycol partiellement acétylé.

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant et d'un séparateur d'eau, on a chargé 160 g de tétrabromo-m-xylylèneglycol partiellement acétylé avec une teneur en groupes acétyle de 33 % molaire, 13,8 g de paraformaldéhyde, 1,04 g de p-TS, 160 ml de butanol, ainsi que 88 ml d'o-dichlorobenzène comme solvant et 100 ml de benzène comme agent d'entraînement pour l'eau de réaction et on a éliminé l'eau de réaction provenant de la formation d'acétal en l'espace de 2,5 heures à une température du bain de 100°C, en faisant

passer un léger courant d'azote. Après installation d'un réfrigérant descendant, on a porté la température du bain à 125-130°C, moyennant quoi il est passé en même temps que du benzène des quantités d'acétate de butyle nettement perceptibles à l'odeur. On a élevé la température jusqu'à 160°C en l'espace de 1 heure; on l'a portée à 190°C en l'espace de 1,5 heure, par paliers de 5°C, et on l'a maintenue pendant 0,5 heure à cette valeur. Après chauffage jusqu'à 240°C, à la suite de quoi la fraction principale de l'orthodichlorobenzène était éliminée du réacteur, on a maintenu pendant 1,5 heure à cette température.

On a lavé le polyméthylal sous forme de grains avec du méthanol et avec du méthanol contenant de l'hydroxyde d'ammoniaque et on a séché jusqu'à 180°C.

On a obtenu 141 g d'un polyméthylal de formule structurale
5 (1) avec un domaine de fusion de 297-306°C.

Le polyméthylal présente une perte de poids à 200°C à l'air de 1,9 % en l'espace de 7 heures, de 3,1 % en l'espace de 24 heures et de 4,2 % en l'espace de 48 heures.

10 EXEMPLE 20 Préparation d'un polyméthylal mixte à partir de tétrabromo-m-xylylèneglycol et de tétrabromo-p-xylylèneglycol.

A partir de 227 g (0,5 mole) de tétrabromo-m-xylylèneglycol, de 227 g (0,5 mole) de tétrabromo-p-xylylèneglycol, de 33 g (1,1 mole) de paraformaldéhyde, de 2,5 g de p-TS comme catalyseur, de 300 ml de butanol, de 200 ml d'orthodichlorobenzène comme sol-
15 vant et de 140 ml de benzène comme agent d'entraînement pour l'eau de réaction, on a obtenu, selon le mode opératoire de l'exemple 3, un polyméthylal mixte de structure (2a) avec $p = 0$ et avec le rapport $k/1 = 1:1$.

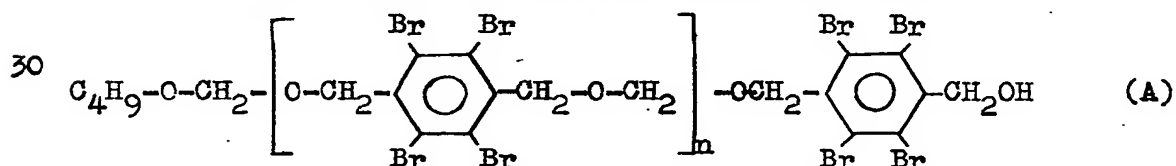
Le rendement s'élevait à 451 g de polyméthylal, avec un
20 intervalle de fusion de 250-270°C.

EXEMPLE 21

On obtient avec de bons rendements des méthylals mixtes à partir de a) tétrabromo-m-xylylène-bis (éther- β -hydroxyéthylque) et b) de tétrabromo-p-xylylène-bis (éther- β -hydroxyéthylque)
25 avec des rapports molaires a:b de I) 30:70 et de II) 60:40 par mise en oeuvre de ces rapports molaires suivant l'exemple 9.

EXEMPLE 22 Utilisation

On a incorporé un méthylal oligomère de formule



avec un domaine de fusion de 256-260°C et une teneur en brome
35 de 69 % dans une extrudeuse à double vis, à raison de 9 % en poids et avec 4 % en poids de Sb_2O_3 , dans une quantité de téréphtalate de polytétraméthylène (PTMT, $\eta_{\text{red}} 1,48$) telle que l'ensemble représente 100. On a granulé et extrudé les boudins en des éprouvettes de 1,6 x 12,7 x 128 mm pour le test selon Underwriters
40 Laboratories, UL 94. On a opéré exactement de la même façon avec

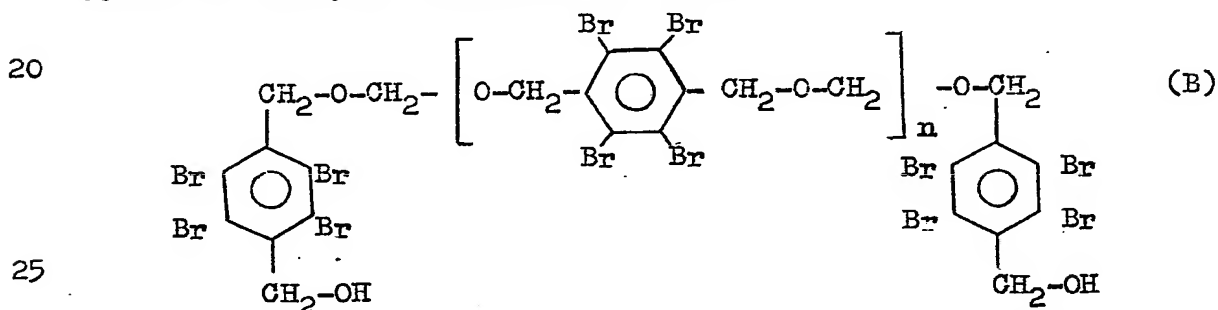
un mélange qui, à la place de A, contenait la même quantité de décabromodiphényle. Les deux compositions présentaient les valeurs VO/VO au test UL-94, c'est-à-dire les meilleures valeurs pour un comportement d'autoextinction. Si l'on chauffe une éprouvette pendant 7 jours à 150°C, on ne constate aucun changement dans le cas du matériau selon l'invention, alors qu'avec l'autre matériau on peut enlever un dépôt blanc qui est essentiellement constitué par du décabromodiphényle.

En reprenant l'exemple 1, on obtient des résultats correspondants, du téréphtalate de polyéthylèneglycol ayant été choisi comme autre exemple d'un polyester.

En reproduisant l'exemple 1, on a ignifugé un PTMT à haut point de fusion et ayant une λ réduite d'environ 1,4, avec un résultat convenable, à l'aide d'un corps de formule A présentant un intervalle de fusion d'environ 250 à 260°C.

EXEMPLE 23

En suivant les indications de l'exemple 22, on a mis en oeuvre un méthylal oligomère de formule



présentant un intervalle de fusion de 250-270°C et une teneur en brome de 69,2 %, dans la même formulation que dans l'exemple 1 et en utilisant, pour la comparaison, de l'octabromodiphényle. Les éprouvettes confectionnées à partir de là présentaient les valeurs VO/VO au test UL-94. En chauffant les éprouvettes pendant 7 heures dans un ballon en verre sous une pression de 1 torr et à 200°C, on a constaté que l'éprouvette selon l'invention demeure inchangée, alors que, dans le ballon avec des échantillons-témoins, il se dépose aux endroits plus froids des quantités considérables de cristaux blancs, constitués par de l'octabromodiphényle. La perte de poids de l'échantillon témoin s'élevait ainsi à 2 % en poids.

L'essai de combustion des échantillons selon l'invention fournissait également après chauffage le résultat VO/VO, alors

EXAMPLE 24

5	57 parties en poids de PTTT
	30 " " " de fibres de verre
	9 " " " d'agent d'ignifugation
	4 " " " de Sb ₂ O ₃

- On a transformé chaque mélange, sur l'extrudeuse, en des granulés. Seul le mélange a) selon l'invention peut être transformé sans difficultés; b) et c) provoquent de fortes vapeurs aux températures de transformation. On a confectionné des éprouvettes à partir de trois produits granulés.

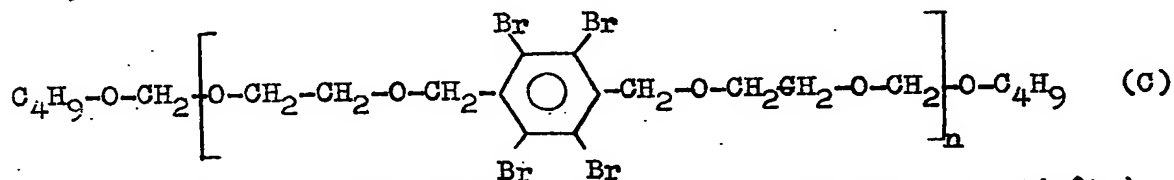
20 c) "ne passe pas le test" - n'est pas testé ultérieurement.

Perte de poids après 7 jours à 150°C : a) 0,2 %
b) 3,6 %

EXAMPLE 25

25 On a mélangé un méthylal oligomère de formule C présentant un intervalle de fusion de 70-80°C, à raison de 10 % en poids et avec 5 % en poids de Sb_2O_3 , avec un polystyrène semi-résistant au choc, transformé en granules sur une extrudeuse à double vis et moulé sur une machine à injection en des éprouvettes pour le test

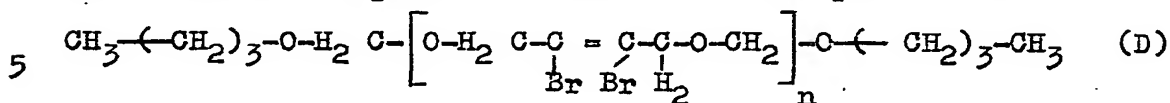
30 UL 94.



EXAMPLE 26

On a mélangé un méthylal oligomère de formule D présentant 40 un intervalle de fusion de 140-160°C, à raison de 12 % en poids

et avec 5 % en poids de Sb_2O_3 , avec une résine ABS sur un laminoir à deux rouleaux; la feuille brute venant du mélangeur à rouleaux étant ensuite fragmentée et moulée en des éprouvettes



Le test UL 94 donnait, avant et après chauffage à 70°C pendant 14 jours, les valeurs VO/VO et on n'a pas noté de farinage sur les éprouvettes.

10 EXEMPLE 27

On a incorporé un méthylal oligomère de formule C dans du polypropylène, à raison de 11 % en poids et avec 5 % en poids de Sb_2O_3 , le mélange étant granulé après extrusion et transformé en des éprouvettes par injection. Le test UL-94 a fourni la valeur
15 VO/VO et il ne s'est pas produit de farinage, après 14 jours de conservation à 70°C.

On a répété l'exemple 6 de la même manière et avec un résultat identique en remplaçant le polypropylène par une même quantité a) de polyéthylène basse pression ($d = 0,92$ et b) de poly-
20 éthylène haute pression ($d = 0,94$).

EXEMPLE 28 (Préparation d'un polyméthylal de formule D)

Dans un réacteur équipé d'un agitateur et d'un réfrigérant descendant, on a chargé 147,6 g (0,6 mole) de dibromobutènediol, 124,8 g (0,78-mole) de dibutylméthylal, 0,9 g d'acide p-toluène-
25 sulfonique comme catalyseur et 120 ml d'o-dichlorobenzène comme solvant. Le rapport molaire des réactifs dibromobutènediol/dibutylméthylal était de 1:1,3. On a chauffé à 156°C (température du bain) en faisant passer un léger courant d'azote et on a élevé la température, par paliers de 10°C, de façon que le butanol formé
30 par transacétalisation distille à vitesse modérée. Une fois que la température de 220°C était atteinte on a éliminé toutes les substances volatiles à cette température du bain par distillation en l'espace de 1 h. Après refroidissement jusqu'à la température ambiante, on a lavé au méthanol la masse fondue de polyméthylal,
35 en voie de solidification, et on a séché jusqu'à 120°C. On a obtenu 149,7 g d'un polyméthylal de formule structurale D, avec un intervalle de fusion de 140-160°C et une teneur en brome de 61%.

EXEMPLE 29

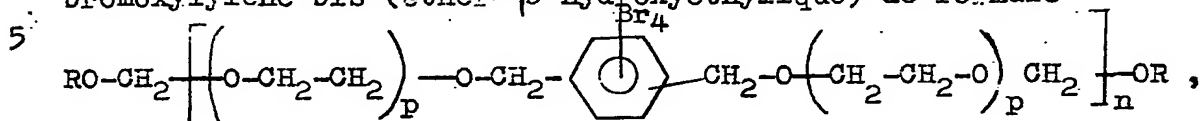
On a incorporé des polyméthylals polymères selon les exem-
40 ples 12 et 17 sur une extrudeuse à double vis, à raison de 10 %

en poids et avec 3 % en poids de Sb_2O_3 , dans a) du téréphtalate de polytétraméthylène et b) du polyéthylène.

L'effet ignifuge selon LOI et UL 94 est bon et la perte de poids (7 jours à 150°C) est remarquablement faible.

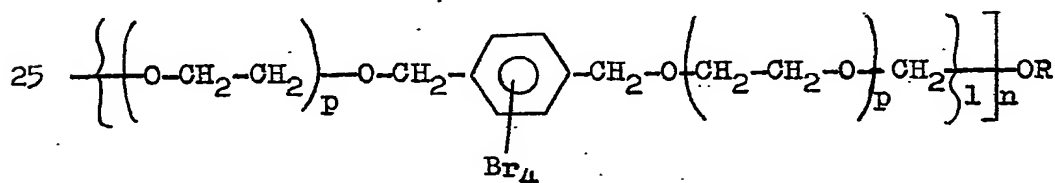
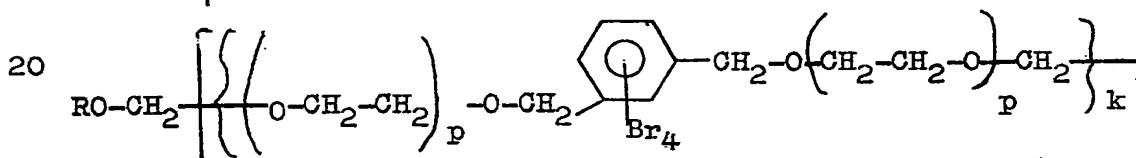
REVENDICATIONS

1. Méthylals oligomères et polymères à base d'isomères p-, m- et o- de tétrabromoxylylèneglycol et/ou d'isomères de tétrabromoxylylène bis (éther-β-hydroxyéthylrique) de formule



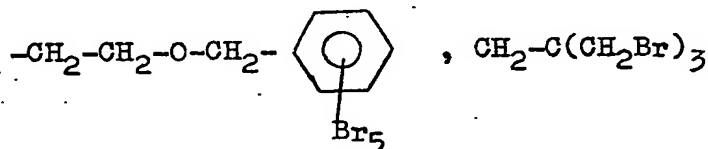
dans laquelle p représente les nombres 0 ou 1, n est un nombre entier positif de 2 à 200 et les groupes terminaux R sont des restes alkyle ayant de 3 à 8 atomes de carbone, linéaires ou ramifiés éventuellement halogénosubstitués, ou des restes aryle ou aralkyle, substitués à une ou deux extrémités par des groupes éthers d'alkyle ou d'hydroxyalkyle.

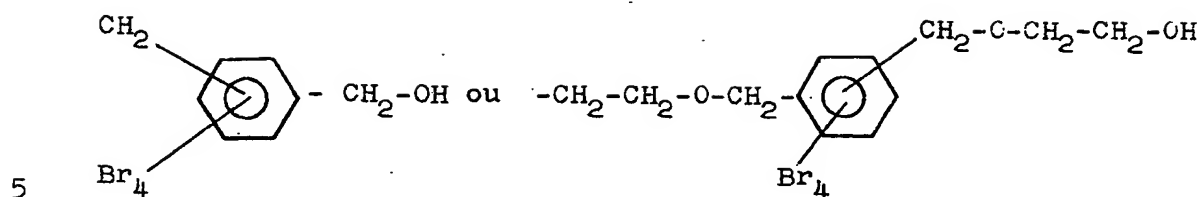
2. Méthylals polymères mixtes selon la revendication 1, à base de tétrabromo-m-xylylèneglycol- et/ou de tétrabromo-m-xylylène bis (éther-β-hydroxyéthylrique) et additionnellement à base de tétrabromo-p-xylylèneglycol et/ou de tétrabromo-p-xylylène bis (éther-β-hydroxyéthylrique) de formule générale



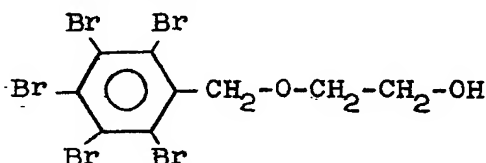
dans laquelle p = 0 ou 1, n = k + 1 = un nombre entier positif de 2 à 200 et les groupes terminaux R possèdent la signification indiquée dans la revendication 1, ainsi que les polyméthylals résultant de l'utilisation simultanée des diols isomères-o correspondants en tant que constituants de condensation.

3. Méthylals polymères selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisés en ce que les groupes terminaux R sont les restes R = -(CH₂)₃-CH₃,

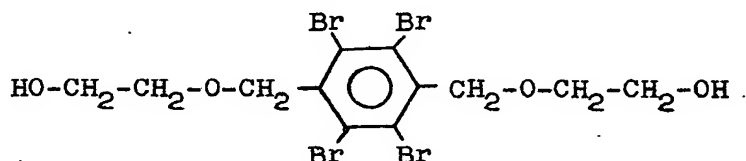




4. Composés nécessaires pour l'obtention de méthylals oligomères et polymères selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils sont choisis parmi les o-, m- et p- tétrabromoxylylène bis(éthers-bêta-hydroxyéthyliques), leurs mélanges, et le pentabromobenzyl-éther-bêta-hydroxyéthylique de formule :

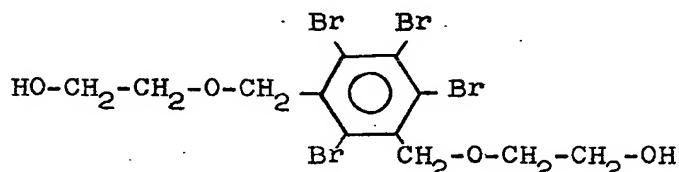


15 5. Composés selon la revendication 4, caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule



20

ou



25

6. Procédé pour l'obtention des méthylals polymères selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir un ou plusieurs des tétrabromoxylylèneglycols isomères ou un ou plusieurs des tétrabromoxylylène-bis (éthers-bêta-hydroxyéthyliques) isomères avec du paraformaldéhyde dans un rapport molaire de 2:1 à 1:2, de préférence dans le rapport de 1:1 à 1:1,5, en présence d'un monoalcool linéaire ou ramifié en C₃ à C₈, de préférence du butanol, ainsi qu'en présence de catalyseurs acides.

35 7. Procédé pour l'obtention de méthylals polymères ou oligomères selon la revendication 1, par réaction de diols avec des dialkylméthylals en présence de catalyseurs acides, caractérisé en ce qu'on fait réagir un ou plusieurs des tétrabromoxylylèneglycols isomères ou un ou plusieurs des tétrabromoxylylène-bis-(éthers-bêta-hydroxyéthyliques) isomères avec des dialkylméthylals dans un

40

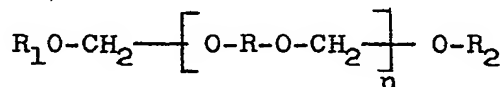
rapport molaire de 2:1 à 1:2.

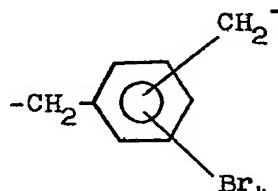
8. Procédé pour l'obtention de méthylals polymères ou oligomères, selon la revendication 1, par réaction de diols en présence de catalyseurs acides, caractérisé en ce qu'on fait réagir un ou plusieurs des tétrabromoxylylène bis (éthers-bêta-hydroxy-éthyliques) isomères avec du formaldéhyde dans un rapport molaire de 2:1 à 1:2.

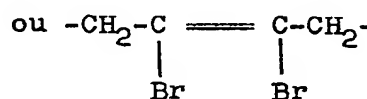
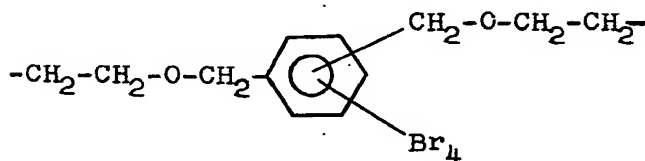
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'on remplace les tétrabromoxylylène-glycols isomères, en partie ou en totalité, par les diacétates de tétrabromoxylylène correspondants.

10. Procédé pour l'obtention de méthylals oligomères ou polymères selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend, en vue de la préparation des tétrabromoxylylène-bis-(éthers-bêta-hydroxyéthyliques)-p, -m et -o ou de leurs mélanges, la réaction d'un ou de plusieurs des dichlorures de tétrabromoxylylène isomères avec de l'éthylèneglycol dans un rapport pondéral de 1:4 à 1:1, de préférence de 1:3 à 1:1,5 dans le domaine de températures de 80 à 170°C, de préférence de 120 à 150°C, en présence d'un hydroxyde alcalin, en particulier avec des rapports molaires de dichlorure de tétrabromoxylylène/hydroxyde alcalin compris entre 2:1 et 1:2, de préférence entre 1,5:1 et 1:1,5.

11. Application des composés selon la revendication 1 à la réalisation de matières synthétiques retardatrices de flamme avec des teneurs en composés organiques halogénés, caractérisée en ce que lesdites matières synthétiques renferment comme agents d'ignifugation des méthylals oligomères ou polymères de formule :



dans laquelle les groupes R ont la signification 



les groupes terminaux R_1 et R_2 représentant des restes alkyle avec 3 à 8 atomes de carbone, identiques ou différents, à chaîne linéaire ou ramifiée, éventuellement halogéno-substitués, ou des restes aryle ou aralkyle substitués à une ou deux extrémités par des grou-

pes éthers d'alkyle ou d'hydroxyalkyle et le degré de polymérisation n représentant des nombres entiers positifs de 2 à 200.

12. Application selon la revendication 11, caractérisée en ce que lesdites matières synthétiques retardatrices de flamme comportent des méthylals polymères ou oligomères selon l'une des revendications 1 ou 2.

13. Application selon l'une des revendications 11 ou 12, caractérisée en ce que lesdites matières synthétiques retardatrices de flamme comprennent des teneurs en brome et en chlore dans l'agent d'ignifugation de l'ordre de 35 à 85% en poids, et de préférence de 50 à 75% en poids.

14. Application selon l'une des revendications 11 ou 12, caractérisée en ce que lesdites matières synthétiques retardatrices de flamme comportent des agents d'ignifugation ajoutés à raison de 5 à 20% en poids, de préférence à raison de 7 à 12% en poids.

United States Patent [19]

Vollkommer et al.

[11]

4,128,709

[45]

Dec. 5, 1978

= FR 2 316 254

[54] ACRYLATE-BASED POLYMERS AND THEIR USE AS FLAMEPROOFING AGENTS

[75] Inventors: Norbert Vollkommer, Troisdorf;
Egon N. Petersen,
Neunkirchen-Seelscheid; Herbert
Klinkenberg, Troisdorf-Eschmar;
Werner Schmidt, St.
Augustin-Niederberg, all of
Germany

[73] Assignee: Dynamit Nobel Aktiengesellschaft,
Troisdorf, Germany

[21] Appl. No.: 697,190

[22] Filed: Jun. 17, 1976

[30] Foreign Application Priority Data

Jun. 21, 1975 [DE] Fed. Rep. of Germany 2527802
Jun. 21, 1975 [DE] Fed. Rep. of Germany 2527803
Oct. 1, 1975 [DE] Fed. Rep. of Germany 2543746

[51] Int. Cl.² C08F 4/04; C08F 4/32;
C08F 18/00; C08F 118/00

[52] U.S. Cl. 526/218; 260/45.75 B;
260/862; 260/DIG. 24; 526/208; 526/216;
526/229; 526/232; 526/232.1; 526/271;
526/292

[58] Field of Search 526/292, 218, 232, 229,
526/232.1, 271; 260/DIG. 24, 45.75 B, 716.24

[56] References Cited

U.S. PATENT DOCUMENTS

2,855,434 10/1958 Fekete 526/292
2,891,092 6/1959 Hurd et al. 526/292

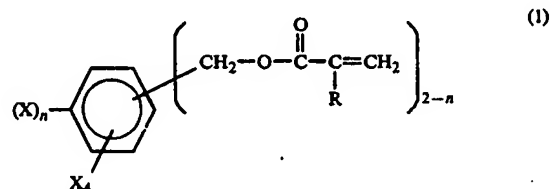
3,162,613 12/1964 Tousignant 526/292
3,210,326 10/1965 Tousignant et al. 526/292
3,538,149 11/1970 Hoffman 526/292
3,629,197 12/1971 Stiehl 526/292
3,639,305 2/1972 Foster et al. 526/292
3,649,668 3/1972 Polinski et al. 526/292
3,817,913 6/1974 Gaenzler et al. 526/292
3,891,695 6/1975 Chaudhuri et al. 526/292

Primary Examiner—Herbert J. Lilling

Attorney, Agent, or Firm—Sprung, Felfe, Horn, Lynch
& Kramer

[57] ABSTRACT

A polymer having as a component thereof a moiety corresponding to a monomer having the following formula



wherein $n = 0$ or 1 , X is bromine, chlorine or a mixture thereof and R represents hydrogen or methyl, a method of preparing the same and the use of such a polymer, including a copolymer thereof in a plastic composition containing a normally flammable plastic.

27 Claims, No Drawings

United States Patent [19]

Vollkommer et al.

= FR 2316254
[11] 4,211,730
[45] * Jul. 8, 1980

[54] **ACRYLATE-BASED POLYMERS AND COPOLYMERS AND THEIR USE AS FLAMEPROOFING AGENTS**

[75] **Inventors:** Norbert Vollkommer, Troisdorf; Egon N. Petersen, Neunkirchen-Seelscheid; Herbert Klinkenberg, Troisdorf-Eschmar; Werner Schmidt, St. Augustin-Niederberg, all of Fed. Rep. of Germany

[73] **Assignee:** Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Troisdorf, Fed. Rep. of Germany

[*] **Notice:** The portion of the term of this patent subsequent to Dec. 5, 1995, has been disclaimed.

[21] **Appl. No.:** 923,425

[22] **Filed:** Jul. 10, 1978

Related U.S. Application Data

[62] Division of Ser. No. 697,190, Jun. 17, 1976, Pat. No. 4,128,709.

[30] Foreign Application Priority Data

Jun. 21, 1975 [DE] Fed. Rep. of Germany 2527802
Jun. 21, 1975 [DE] Fed. Rep. of Germany 2527803
Oct. 1, 1975 [DE] Fed. Rep. of Germany 2543746

[51] **Int. Cl.²** C08F 18/00; C08F 4/32; C08L 67/06

[52] **U.S. Cl.** 260/45.75 B; 260/DIG. 24; 526/208; 526/216; 526/218; 526/229; 526/232; 526/232.1; 526/271; 526/292

[58] **Field of Search** 526/292, 218, 232, 232.1, 526/229, 271; 260/DIG. 24, 45.75 B, 862, 877, 869

[56] References Cited

U.S. PATENT DOCUMENTS

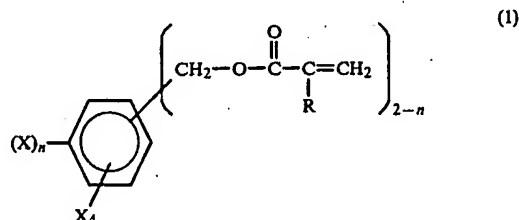
3,538,149 11/1970 Hoffman 526/292
3,817,913 6/1974 Grenzler et al. 526/292
4,059,618 11/1977 Blumenfeld et al. 526/292
4,128,709 12/1978 Vollkommer et al. 526/292

Primary Examiner—Herbert J. Lilling

Attorney, Agent, or Firm—Sprung, Felfe, Horn, Lynch & Kramer

[57] ABSTRACT

A polymer having as a component thereof a moiety corresponding to a monomer having the following formula



wherein $n=0$ or 1 , X is bromine, chlorine or a mixture thereof and R represents hydrogen or methyl, a method of preparing the same and the use of such a polymer, including a copolymer thereof in a plastic composition containing a normally flammable plastic.

12 Claims, No Drawings

United States Patent [19]

Vollkommer et al.

[11] 4,119,612

[45] Oct. 10, 1978

= FR 2 323 714

[54] POLYMERIC AND OLIGOMERIC FORMALS

[75] Inventors: Norbert Vollkommer, Troisdorf; Gerhard Schade, Witten-Bommern; Egon Norbert Petersen, Neunkirchen-Seelscheid; Gerhard Bier, Troisdorf; Herbert Klinkenberg, Troisdorf-Eschmar; Werner Schmidt, St. Augustin-Niederberg, all of Germany

[73] Assignee: Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Troisdorf Bez. Cologne, Germany

[21] Appl. No.: 681,672

[22] Filed: Apr. 29, 1976

[30] Foreign Application Priority Data

May 2, 1975 [DE] Fed. Rep. of Germany 2519575
May 2, 1975 [DE] Fed. Rep. of Germany 2519576
Nov. 13, 1975 [DE] Fed. Rep. of Germany 2550909

[51] Int. Cl.² C08G 4/00

[52] U.S. Cl. 528/232; 260/45.7 R; 260/45.75 R; 260/45.75 B; 260/611 A; 260/615 P; 526/12; 526/13; 526/24; 528/243; 528/230

[58] Field of Search 260/67 R, 67 A, 67 FP, 260/611 A, 615 P, 45.75 R, 45.75 B, 73 R, 75 T, 45.7 R; 526/12, 13, 24, 48

[56] References Cited

U.S. PATENT DOCUMENTS

2,071,252 2/1937 Carothers 260/67 FP

OTHER PUBLICATIONS

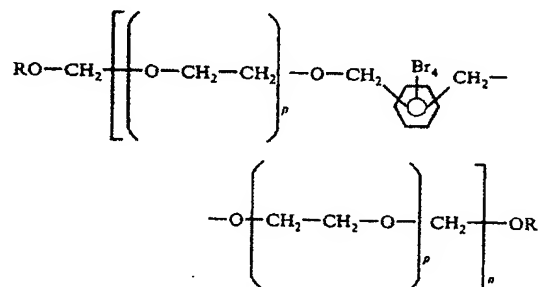
Jackson, W., & Caldwell J., *Advances in Chemistry*, vol. 34; 1962, pp. 200-207.

Primary Examiner—Lucille M. Phynes

Attorney, Agent, or Firm—Burgess, Dinklage & Sprung

[57] ABSTRACT

A polymeric formal having the general formula



wherein p is 0 or 1, n is a positive integer from 2 to 200 and R represents optionally halogen-substituted straight-chained or branched-chained alkyl radicals having 3 to 8 carbon atoms, an aryl radical or an aralkyl radical which can be substituted on one or both sides with alkyl or hydroxyalkyl ether groups; improved methods for the preparation of such formals, tetra-bromoxylylene-bis-(β -hydroxyethylether) compounds employed in the preparation of such formals and the use of such polymeric and oligomeric formals as flame retardant agents in plastic compositions especially thermoplastic and polycondensation plastic compositions.

43 Claims, No Drawings